MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR

A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · R. STREBINGER - Wien
C. L. WILSON - Belfast · M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS

E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF

M. K. ZACHERL - Wien

1961

FÜNFTES HEFT

MIT 58 TEXTABBILDUNGEN

ABGESCHLOSSEN AM 20. SEPTEMBER 1961

WIEN

SPRINGER-VERLAG

1961

Mikrochim. Acta

Die Zeitschrift

„Mikrochimica Acta"

erscheint ab 1957 zu einem festen Jahresbezugspreis. Im Jahre 1960 wird ein Band von etwa 1000 Seiten Umfang zum Jahresbezugspreis von S 732.–, DM 122.–, sfr. 124.90, $ 29.–, £10/7/6 erscheinen. Der Band setzt sich aus 6 Heften zusammen, die in Abständen von etwa 2 Monaten herausgegeben werden.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als 1½ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:
Editor of „Mikrochimica Acta", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:
Prof. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:
Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, 5

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:
Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Geschäftliche Mitteilungen sind zu richten an:
Springer-Verlag, Wien, I., Mölkerbastei 5
Fernsprecher: 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien

Grundsätzlich werden nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, diese auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen. Mit der Annahme und Veröffentlichung des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder auf den Verlag über. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

1961 Inhaltsverzeichnis 5. Heft

Seite

Varsányi, D. V. Apparatus for Semi-Continuous Operation in Flame-Photometry 689

Kainz, G., und **J. Mayer.** Über die Absorption von Stickstoffdioxyd bei der C-H-Analyse. Mangandioxyd als Absorptionsmittel 693

Costa Spinola, A. C. A Qualitative Test for Lead with Chloranilic Acid 701

Mitsui, Tetsuo. An Electrically-Heated Furnace for Organic Elementary Analysis 704

Štolc, V. Optimal Conditions for the Catalytic Action of Iodine in the Sandell-Kolthoff Reaction 710

Hegedüs, A. J., und **M. Bali.** Beitrag zur kolorimetrischen Bestimmung von Magnesiumspuren in Nickel und Nickelverbindungen 721

de Sousa, A. Le dosage micro-chélatométrique du Rubidium 729

de Sousa, A. La micro-détermination du Lithium avec EDTA 732

Gundlach, H. Tüpfelmethode auf Phosphat, angewandt in prähistorischer Forschung (als Feldmethode) 735

Karpitschka, N. Über abnormale Ergebnisse bei der O-Methylgruppen-bestimmung in substituierten Trimethylammonium-pyrimidinchloriden 738

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Department of Biochemistry, State Institute for Dermato-Venerology, Budapest, Hungary

Apparatus for Semi-Continuous Operation in Flame-Photometry

By

D. V. Varsányi*

With 3 Figures

(Received December 12, 1960)

In routine work involving the analysis of a series of samples by flame-photometry there is always some risk of contamination and intermixing if the sample solutions are poured out into small glass beakers. Moreover, this procedure is time consuming.

The simple device described overcomes these disadvantages by employing a fixed sample container tube intermittantly filled, adaptable to all existing types of flame-photometers, or spectrophotometers, and suitable for continuous operation (monitoring) if desired.

Employing a fixed sample container tube and pouring the sample solutions directly into a filling funnel from the volumetric flasks, etc. a rapid and simple operation is possible.

Apparatus

An "EEL" Flame Photometer, Model "A" was placed on a heavy glass plate supported by foam rubber cushions (100 mm) to minimise vibration and thus there was space left to mount the device by means of the two knurled nuts provided at the side of the apparatus, holding the recessed cover plate. (This clamping arrangement for mounting the device is shown in Fig. 1.) By loosening the two nuts, the whole device is easily demountable to permit cleaning the atomiser capillary tube.

The borosilicate glass apparatus (see Fig. 2) consists of a hollow-key tap (*1*) with two "bores" (*6*, *7*), funnel (*2*), sample container tube (*3*) of approximately 2 ml capacity, overflow tube (*4*) and drain tube (*5*).

* Address: Dr. *D. V. Varsányi*, State Institute for Dermato-Venerology, Budapest, VIII. Mária u. 41. Hungary.

The key is secured by means of a rubber ring (*8*). Bore (*6*) is of the X-type to secure unobstructed overflow drainage in any position of the key. Bore (*7*) is a straight-through type, allowing drainage of the sample container tube (*3*) by way of the hollow key (*1*) in the appropriate position. The atomiser capillary tube of the flame-photometer reaches close to the bottom of the sample container tube (*3*).

In Fig. 2 the sample container tube (*3*) is shown in the "open" position – key in vertical position – letting the solution drain through bores (*6*) and (*7*) by way of the hollow key (*1*).

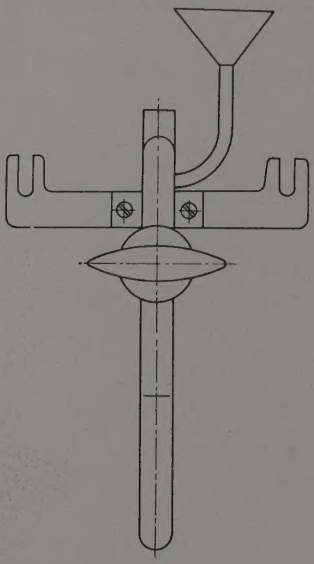


Fig. 1

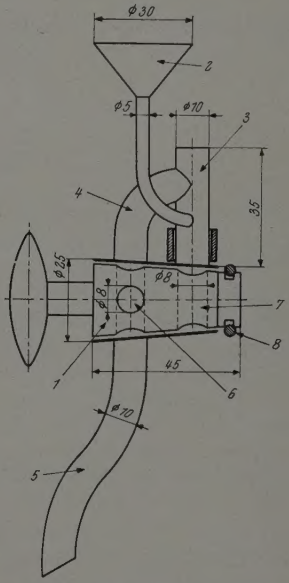


Fig. 2. Dimensions in mm

In Fig. 3 the sample container tube (*3*) is "closed" by bore (*7*) – key in the horizontal position – but overflow is unhindered through the X-type bore (*6*), which is in the "operating position".

Operation

The flame-photometer is started and adjusted. Turning the key into the "operating position", the standard, or the sample solution, is poured into funnel (*2*) filling the sample container tube (*3*), and simultaneously

spraying the sample into the flame and taking the readings. No care need be taken in this filling procedure, as excess liquid is automatically drained off by way of the overflow tube (*4*) – through bore (*6*) and drain tube (*5*). (If there is only a limited amount of solution available for analysis, 1 to 2 ml of liquid is sufficient to obtain stable readings.) By turning the key into the "open", vertical, position the sample is drained off from the sample container tube (*3*) through bore (*7*) – hollow key (*1*), bore (*6*) and drain tube (*5*).

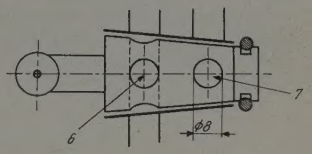


Fig. 3

The key is next turned into the "operating position" and the system is purged once or twice with distilled water, or with the next sample solution by way of the funnel, overflow and drain tube, draining off the washing liquid each time by opening the sample container tube (by turning the key into vertical position). At the same time the atomiser too is "flushed" with distilled water, or sample solution. Finally, the container tube is filled with the new sample, and readings are taken.

Advantages of this semi-continuous operation are obvious, since the risk of interchanging solutions is eliminated, and a rapid changeover from one sample to the next is ensured. Consequently, the overall time necessary in serial analyses is reduced to about one-third, compared to the usual procedure.

Acknowledgement

Thanks are due to our glass-blower Mr. *J. Borbás* for his skillful work, and to Miss *M. Biskup* for technical assistance.

Summary

A simple all-glass apparatus, adaptable to existing flame-photometers, for continuous and semi-continuous operation, is described. The device consists essentially of a fixed sample container tube, with provision for rapid filling and emptying. Drainage is effected by means of a double-bore hollow-key tap. Analysis time is reduced to about one-third in serial analyses.

Zusammenfassung

Ein einfaches, aus Glas gefertigtes Zusatzgerät für übliche Flammenphotometer wurde beschrieben, das sich besonders für laufend aufeinanderfolgende und Serienuntersuchungen eignet. Es besteht im wesentlichen aus einem feststehenden Rohr zur Aufnahme der Probe, für dessen rasche Füllung

und Entleerung Vorsorge getroffen ist. Diese erfolgt mit Hilfe eines doppelt durchbohrten Hohlküchenhahnes. Die Analysendauer ist dadurch bei Serienuntersuchungen auf etwa ein Drittel verkürzt.

Résumé

On décrit un appareil simple, tout en verre, qui s'adapte sur les photomètres de flamme existant déjà, pour des opérations en continu et en semi-continu. L'appareil consiste essentiellement en un tube fixe contenant l'échantillon, avec un dispositif pour le remplir et le vider rapidement. On effectue le rinçage au moyen d'un robinet à clé creuse et à double voie. La durée de l'analyse se trouve réduite d'environ un tiers pour les analyses en série.

Aus dem Analytischen Institut der Universität Wien

Über die Absorption von Stickstoffdioxyd bei der C-H-Analyse. Mangandioxyd als Absorptionsmittel

1. Mitt.: Einfluß der Schichtlänge und der Strömungsgeschwindigkeit

Von

Gerald Kainz und **Josef Mayer**

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 11. März 1961)

Zur Bindung der Stickoxyde, die bei der Verbrennung organischer N-Verbindungen entstehen, wird heute vielfach Mangandioxyd (an Stelle von Bleidioxyd) verwendet. Es hat den Vorteil, daß es außerhalb des Verbrennungsrohres (zwischen Wasser- und Kohlendioxyd-Absorptionsröhrchen) angebracht werden kann. Ist das Präparat erschöpft, so kann es ohne Schwierigkeit ersetzt werden. Bei Bleidioxyd muß in diesem Falle die gesamte Rohrfüllung, also auch die Oxydationsschicht erneuert werden.

Trotz der verbreiteten Anwendung von Mangandioxyd weiß man aber noch wenig über die Faktoren, von denen die Wirksamkeit der Absorptionsschicht abhängt. Lediglich *Večeřa*[1] hat kürzlich gezeigt, daß die Wirksamkeit durch Hydroxylgruppen im Präparat [in Form von $MnO(OH)_2$] bedeutend erhöht wird.

Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, die Absorptionsleistung von Mangandioxyd zahlenmäßig zu erfassen, um die einzelnen Präparate besser beurteilen zu können. Es interessierte uns auch, wie sich die Schichtlänge des Präparats und die Strömungsgeschwindigkeit des Spülgases auswirken. Weiters hofften wir, eine Aussage über die analytisch auswertbare Kapazität von MnO_2-Präparaten machen zu können.

1. Bestimmung der Absorptionsleistung

Hierzu leiteten wir eine bekannte Menge NO_2 über das zu testende Präparat und bestimmten die durchgehende NO_2-Menge bromatometrisch. Die Differenz ergab die absorbierte Menge.

Zur exakten Durchführung der bromatometrischen Bestimmung war es allerdings notwendig, das Makroverfahren von *E. Rupp*[2] in den Mikromaßstab zu übertragen. Da im offenen Kolben Bromverluste auftraten, führten wir die Umsetzung Bromat—salpetrige Säure im verschlossenen System durch, wie dies von *F. P. Treadwell* und *C. Mayr*[3] für andere bromatometrische Bestimmungen empfohlen wurde.

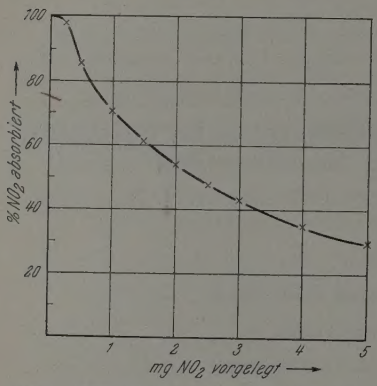


Abb. 1. Abhängigkeit der Absorptionsleistung von der vorgelegten NO_2-Menge (10-mm-MnO_2-Schicht)

Zur Testung benützten wir ein käufliches MnO_2-Präparat in einer Schichtlänge von 10 mm. Es zeigte sich, daß das *Ausmaß der Absorption* (= absorbierte NO_2-Menge · 100/vorgelegte NO_2-Menge) bei ein und demselben Präparat keineswegs konstant ist, sondern *von der angebotenen NO_2-Menge abhängt* (Abb. 1). Je größer diese ist, desto geringer ist der Prozentsatz der Absorption. Weiters zeigte sich, daß eine bereits gebrauchte Schicht wesentlich tiefere Absorptionswerte ergibt. Um vergleichbare Verhältnisse zu erhalten, muß man also stets die gleiche NO_2-Menge (z. B. 1 mg) verwenden; außerdem darf das Präparat nur einmal zur Testung herangezogen werden.

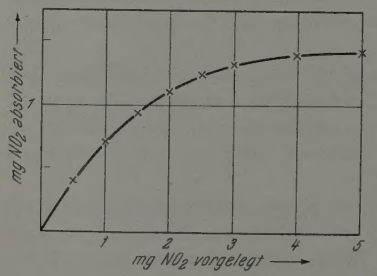


Abb. 2. Absorptionskurve von käuflichem MnO_2 (10-mm-Schicht)

Zu einer *allgemeineren Aussage über das Absorptionsvermögen* gelangten wir jedoch, als wir die absorbierte NO_2-Menge in Abhängigkeit von der vorgelegten NO_2-Menge auftrugen, wie dies in Abb. 2 der Fall ist. Die dabei erhaltene Absorptionskurve konvergiert gegen einen Grenzwert. Dieser Grenzwert gibt die *Gesamtkapazität des Präparats* unter den gegebenen Umständen an und ist ein vorzügliches Maß für die Qualität des betreffenden MnO_2-Präparats. Bei der vorliegenden 10-mm-Schicht betrug die Gesamtkapazität 1,4 mg NO_2; das Präparat war also nicht besonders aktiv.

Der obige Grenzwert gilt streng genommen nur für kleine NO_2-Mengen (bis etwa 5 mg). Läßt man jedoch relativ große NO_2-Mengen (z. B. 50 mg) einwirken, so findet man einen höheren Wert für die Gesamtkapazität.

Als Erklärung nehmen wir an, daß bei einer hohen NO_2-Konzentration auch die engen Poren des Präparats für die Absorption zugänglich werden, während sie bei geringer NO_2-Konzentration — zufolge mangelnder Diffusion — mit Spülgas gefüllt bleiben.

2. Einfluß der Schichtlänge

Bei der praktischen Verwendung von MnO_2 taucht stets die Frage auf, wie lang die Absorptionsschicht gewählt werden soll, damit sie keine störenden NO_2-Mengen hindurchläßt. Um dies zu erfahren, haben wir den Einfluß der Schichtlänge auf die Absorptionsleistung studiert. Wir nahmen Absorptionsschichten verschiedener Länge und bestimmten das Ausmaß der Absorption. Aus Abb. 3 ersieht man, daß die MnO_2-Schicht um so länger sein muß, je größer die angebotene NO_2-Menge ist.

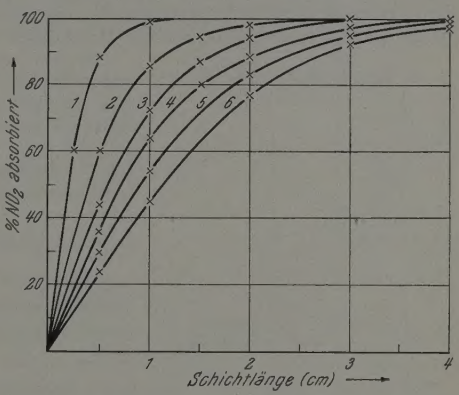


Abb. 3. Einfluß der Schichtlänge auf die Absorptionsleistung. Vorgelegte NO_2-Menge bei *1*: 0,25 mg, bei *2*: 0,50 mg, bei *3*: 1,00 mg, bei *4*: 1,5 mg, bei *5*: 2,0 mg und bei *6*: 2,5 mg

Es schien nun wünschenswert, den Absorptionsverlauf auch rechnerisch zu erfassen. Eine Durchrechnung zeigte, daß die Gesetzmäßigkeiten, die bei der Verbrennung organischer Verbindungen eine Rolle spielen (vgl. *Kainz* und *Horwatitsch*[4]), in diesem Falle nicht anwendbar sind. Die experimentell gefundenen Werte passen jedoch recht gut auf die untenstehende Näherungsgleichung (1), die formal dem Reaktionsgesetz 2. Ordnung entspricht.

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{K}{2{,}3}(a - b) = \log \frac{b\,(a - x)}{a\,(b - x)}. \qquad (1)$$

v ist die Strömungsgeschwindigkeit des Spülgases; K ist eine der Reaktionsgeschwindigkeit proportionale Konstante; a ist die angebotene NO_2-Menge; x ist die absorbierte NO_2-Menge; b ist die NO_2-Menge, die maximal von der betreffenden Schicht absorbiert werden kann (= Gesamtkapazität).

Tabelle 1

Angebotene NO_2-Menge in mg	K-Wert (Mittel)
0,25	40,0
0,50	18,0
1,0	13,5
1,5	12,0
2,0	11,2
2,5	10,7

Der K-Wert läßt sich aus den übrigen Werten von Gl. 1 berechnen. Wie Tabelle 1 zeigt, ist der K-Wert wohl für die jeweilige NO_2-Menge

konstant, doch besteht eine gewisse Abhängigkeit von der Größe der angebotenen NO_2-Menge: je größer diese ist, desto mehr nähert sich K einem Grenzwert von etwa 10.

Unsere Erklärung für die unterschiedlichen K-Werte ist folgende: Das verwendete Präparat enthielt 1,6% Wasser. Wie nun bekannt ist, reagiert Wasser mit Stickstoffdioxyd sehr schnell zu HNO_3 und HNO_2. Die letztgenannte Verbindung wird durch MnO_2 oxydiert, wobei sich intermediär MnO bildet. Dieses setzt sich mit der entstandenen Salpetersäure zu $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ unter Freisetzung der ursprünglichen Wassermenge. *Wasser wirkt also in diesem Falle als Reaktionsbeschleuniger.*

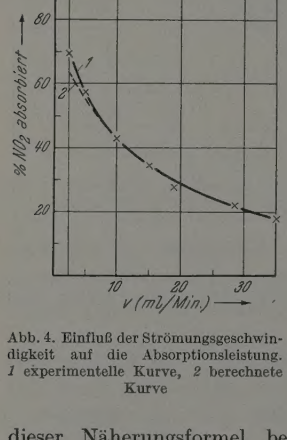


Abb. 4. Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die Absorptionsleistung. *1* experimentelle Kurve, *2* berechnete Kurve

Ist nun die Wassermenge relativ groß gegenüber der angebotenen NO_2-Menge, wie dies bei *kleinen* NO_2-Mengen der Fall ist, so steigt die Reaktionsgeschwindigkeit und damit der K-Wert. Bei größeren NO_2-Mengen wirkt sich hingegen die im Präparat vorhandene Wassermenge nicht so stark aus.

3. Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit

Wie aus Abb. 4 hervorgeht, ist die Absorptionsleistung auch von der Strömungsgeschwindigkeit des Spülgases abhängig: je höher die Strömungsgeschwindigkeit, desto niedriger ist die Absorptionsleistung.

Um den Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auch rechnerisch zu erfassen, haben wir bereits in Gl. 1 (linke Seite) an Stelle der Reaktionszeit den hierzu proportionalen Kehrwert der Strömungsgeschwindigkeit eingesetzt. Die nach dieser Näherungsformel berechneten Absorptionswerte stimmen bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten recht gut mit den gefundenen Werten überein. Bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten ergeben sich jedoch positive Abweichungen; es wird mehr NO_2 absorbiert, als nach der Berechnung zu erwarten wäre.

Als Erklärung nehmen wir an, daß bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten neben der schnell ablaufenden Hauptreaktion (Bildung von Mangannitrat aus $MnO_2 + N_2O_4$) noch eine langsame Sekundärreaktion vonstatten geht, die ebenfalls NO_2 verbraucht. Diese Sekundärreaktion ist auch bei hoher NO_2-Konzentration zu beobachten (s. oben).

4. Durchbruchskapazität

In analytischer Hinsicht ist es wichtig, die NO_2-Menge zu kennen, die einem Präparat maximal zugemutet werden kann, bis es schließlich eine geringe NO_2-Menge (z. B. 1 oder 5 μg) hindurchläßt. Die auf-

genommene NO_2-Menge soll als *analytisch auswertbare Kapazität* bzw. als *Durchbruchskapazität* des Präparates bezeichnet werden.

Bisher war die Durchbruchskapazität der einzelnen MnO_2-Präparate nur sehr ungenau bekannt. Meist findet man in der Literatur den Hinweis, daß das empfohlene Präparat z. B. für 50 Analysen N-haltiger Substanzen ausreicht. Hierzu ist zu sagen, daß die NO_2-Menge, die bei den einzelnen Substanzen entsteht, sehr unterschiedlich ist und nicht als Maßstab dienen kann.

Eine exakte Angabe fanden wir nur in der Arbeit von *Večeřa*[1], der Piperidinpikrat in Einwaagen von 5 bis 10 mg so lange verbrannte, bis schließlich am Ende des MnO_2-Röhrchens NO_2 nachweisbar war. Die Gewichtszunahme entsprach der analytisch auswertbaren Kapazität.

Mit Hilfe von Gl. 1 ist es nun möglich, die Durchbruchskapazität jeder beliebigen MnO_2-Schicht *auf rechnerischem Wege* zu ermitteln. Wir gehen hierbei von der Voraussetzung aus, daß ein Präparat bei der C-H-Bestimmung dann ausgewechselt werden muß, wenn 1 bzw. 5 μg NO_2 durchbrechen ($a - x = 0{,}001$ bzw. 0,005 mg). Für diese Grenzbedingung haben wir Gl. 1 graphisch ausgewertet (Abb. 5).

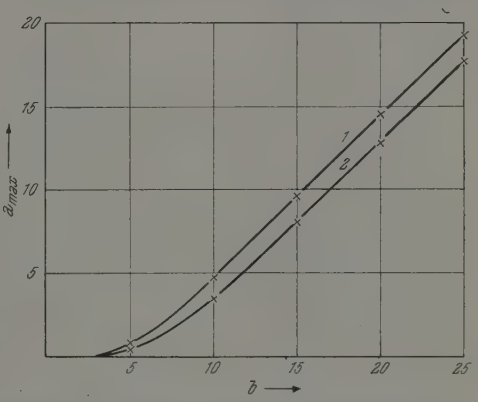


Abb. 5. Zusammenhang zwischen der Durchbruchskapazität (a_{max}) und der Gesamtkapazität (b) von MnO_2-Präparaten. *1*: für 5 μg NO_2 im Restgas, *2*: für 1 μg NO_2 im Restgas (Dimension von a_{max} und b: mg)

Man sieht, daß die Durchbruchskapazität (a_{max}) bei höheren b-Werten linear mit dem b-Wert (= Gesamtkapazität) der verwendeten Schicht ansteigt. Näherungsweise gilt, wenn man die Kapazitätswerte in Milligramm angibt:

a) für 5 μg NO_2 im Restgas:

$$a_{max} = b - 5{,}5, \tag{2}$$

b) für 1 μg NO_2 im Restgas:

$$a_{max} = b - 7{,}5. \tag{3}$$

Das Minusglied der Formeln 2 bzw. 3 hängt einerseits von der tolerierten NO_2-Menge im Restgas, anderseits von der Strömungsgeschwindigkeit des Spülgases ab. Im vorliegenden Fall wurde eine Strömungsgeschwindigkeit von 10 ml/min zugrunde gelegt.

Zur praktischen Anwendung der Formeln 2 und 3 benötigt man lediglich den b-Wert der Schicht (Gesamtkapazität). Diesen bestimmt

man, wie in Abb. 2, zunächst mit einer Teilschicht und vervielfacht den erhaltenen Wert entsprechend der Schichtlänge. Um nun bei der C-H-Bestimmung die berechnete Durchbruchskapazität nicht zu überschreiten, verfolgt man die NO_2-Aufnahme des MnO_2-Röhrchens gravimetrisch, indem man das Absorptionsröhrchen fallweise wägt. Wenn die maximal zulässige NO_2-Menge (Durchbruchskapazität) erreicht ist, wird das Präparat ausgewechselt.

Abschließend schlagen wir vor, die *Qualität von MnO_2-Präparaten* durch die Begriffe „Gesamtkapazität" und „Durchbruchskapazität" zu charakterisieren.

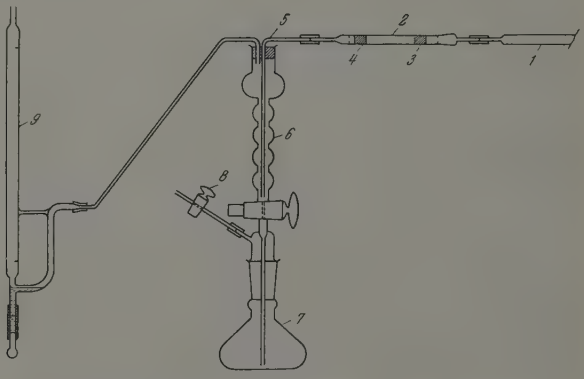


Abb. 6. Apparatur zur Bestimmung der Absorptionsleistung von MnO_2-Präparaten

Die *Gesamtkapazität* eines Präparates [in Gl. 1 als b bezeichnet] gibt an, wieviel NO_2 von der betreffenden Schicht maximal (bis zur völligen Erschöpfung) absorbiert wird. Sie ist von Präparat zu Präparat verschieden und hängt vor allem vom Ausmaß der Oberfläche ab (s. auch [1]). Aus der Gesamtkapazität läßt sich nach Gl. 1 das Ausmaß der Absorption bei verschiedenen Schichtlängen und Strömungsgeschwindigkeiten berechnen.

Die *Durchbruchskapazität* stellt die analytisch auswertbare Kapazität dar und gibt an, wieviel NO_2 absorbiert werden kann, bis am Ende der Schicht eine geringe Menge NO_2 durchbricht. Die Durchbruchskapazität hängt von der Gesamtkapazität sowie von der Strömungsgeschwindigkeit des Spülgases ab.

Experimenteller Teil

Apparatur zur Bestimmung des Absorptionsvermögens von MnO_2 (Abb. 6). An einen Sauerstoffgasometer wird ein Druckregler (nach *Pregl*), ein Blasenzähler und ein Trockenröhrchen [mit Anhydrone und Phosphor(V)-oxyd]

angeschlossen. Darauf folgt ein Verbrennungsrohr *1*, ein Absorptionsröhrchen *2* mit Anhydrone *3* und Mangandioxyd *4* sowie eine Kugelvorlage *6* nach *Zimmermann*[5] mit Kolben *7* und Hahn *8*. Die Vorlage ist mit einem Gummistopfen versehen, in dem sich ein Einleitrohr *5* sowie ein Ableitrohr befinden. Den Abschluß bildet ein Seifenblasen-Strömungsmesser *9* nach *James* und *Martin*[6].

Arbeitsweise. Das zu testende MnO_2-Präparat wird abgewogen und in ein Preglsches Absorptionsröhrchen gebracht, wo es zwischen zwei Pfropfen aus Quarzwolle festgehalten wird. Auf der Gaseintrittsseite bringt man eine 1 cm lange Schicht von Anhydrone an. Dann gibt man ein Porzellanschiffchen mit einer gewogenen Menge Bleinitrat in das Verbrennungsrohr und leitet Sauerstoff ein.

Nun wird der Kolben *7* mit 3,00 ml 0,02-n Bromatlösung und die Kugelvorlage mit 10 ml 10%iger Kalilauge beschickt. Dann wird das *trockene* Einleitrohr *5* an das Absorptionsröhrchen *2* angeschlossen und — unter Durchleiten von Sauerstoff — in die Kugelvorlage eingeführt. Es ist wichtig, daß in das Einleitrohr nur wenig Absorptionslösung eindringt. Dann setzt man den Gummistopfen auf die Vorlage, schließt den Strömungsmesser an und stellt die gewünschte Strömungsgeschwindigkeit (z. B. 10 ml/min) ein.

Nun zersetzt man das Bleinitrat. Nach 25 bis 40 Minuten (je nach der angewendeten Strömungsgeschwindigkeit) wird die Vorlage mit dem Einleitrohr abgenommen und das Einleitrohr abgespült. Die alkalische Lösung läßt man in den Kolben *7* ablaufen und spült nach. Sodann schließt man den Kolben über dem Hahn *8* an die Wasserstrahlpumpe an und erzeugt einen geringen Unterdruck. Man saugt nun von der Kugelvorlage her 10 ml Salzsäure (1 : 1) in den Kolben, schüttelt um und läßt 5 Minuten stehen. Dann saugt man 2 ml 10%ige Kaliumjodidlösung ein, schüttelt um und spült das Ansatzstück beim Hahn *8* mit Wasser aus. Hierauf wird das ausgeschiedene Jod mit 0,02-n Natriumthiosulfatlösung titriert. 1 ml 0,02-n Bromatlösung entspricht 0,92 mg NO_2.

Blindwert der Reagenzien. Die Kalilauge verbraucht meist etwas Bromat, doch sinkt der Bromatverbrauch innerhalb von 2 bis 3 Tagen auf einen konstanten Wert ab. Ebenso ist die Salzsäure manchmal nicht blindwertfrei. Man bestimmt daher den Leerwert dieser Reagenzien mit 3,00 ml Bromatlösung in der obigen Apparatur.

Einfluß der NO_2-Menge (zu Abb. 1 und 2). Über eine 10-mm-Schicht von käuflichem MnO_2 (Korngröße 0,30 bis 0,70 mm) wurden verschiedene NO_2-Mengen (beginnend mit 0,5 mg) geleitet und die absorbierte Menge bestimmt. Die MnO_2-Schicht wurde nach jedem Versuch erneuert.

Einfluß der Schichtlänge. Die Schichtlänge wurde zwischen 2,5 mm und 40 mm variiert und jeweils eine bestimmte NO_2-Menge (0,25 mg, 0,50 mg, 1,00 mg, 1,50 mg, 2,00 mg und 2,5 mg) darübergeleitet. Das Ausmaß der Absorption ist in Abb. 3 wiedergegeben.

Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit. Über eine 10-mm-Schicht von MnO_2 wurde jeweils 1,00 mg NO_2 bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten geleitet. Die erhaltenen Absorptionswerte finden sich in Abb. 4.

Nomogramm über die Durchbruchskapazität. Die linke Seite von Gl. 1 wurde für fortlaufende a-Werte (1, 2, 3, ...) bei jeweils konstant gehaltenem b-Wert (1, 2, 3, 4, 5, 10, 15 und 20) berechnet. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde mit 10 ml/min und der K-Wert mit 12,5 angenommen. Die erhaltenen Daten wurden als $f(1)$ [Ordinate] gegen a als Abszisse aufgetragen. Es ergab sich eine Reihe von Geraden, die jeweils einem bestimmten b-Wert zugeordnet waren.

In gleicher Weise berechneten wir die rechte Seite von Gl. 1 für fortlaufende a-Werte (1, 2, 3, ...) bei jeweils konstant gehaltenem b-Wert (b — 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15 und 20). Die Werte für x (absorbierte Menge) wurden jeweils um 0,005 mg (Kurve 1) bzw. um 0,001 mg (Kurve 2) kleiner gewählt als der zugehörige a-Wert (vorgelegte NO_2-Menge). Die erhaltenen Werte wurden graphisch als $f(2)$ [Ordinate] gegen a als Abszisse dargestellt. Für die einzelnen b-Werte wurden elliptische Kurven erhalten.

Nun suchten wir in der graphischen Darstellung die Schnittpunkte zwischen $f(1)$ und $f(2)$ auf, wobei darauf geachtet wurde, daß der b-Wert der geschnittenen Kurven identisch war. Der zum Schnittpunkt gehörige a-Wert ($= a_{max}$) wurde in ein weiteres Diagramm übertragen, das a_{max} als Ordinate und b als Abszisse enthielt (s. Abb. 5).

Für wertvolle Ratschläge bei der Aufstellung des Nomogramms danken wir Herrn Dr. *O. Polansky*, Organisch-chemisches Institut der Universität Wien.

Zusammenfassung

Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, um die Absorptionsleistung von MnO_2-Präparaten zahlenmäßig bestimmen zu können. Hierbei zeigte sich, daß die Absorptionsleistung von der angebotenen NO_2-Menge, von der Schichtlänge und von der Strömungsgeschwindigkeit des Spülgases abhängt. Diese Faktoren wurden auch rechnerisch erfaßt. Es gelang weiters, die analytisch auswertbare Kapazität (Durchbruchskapazität) von MnO_2-Präparaten aus der empirisch leicht bestimmbaren Gesamtkapazität zu berechnen.

Summary

A method has been developed for the quantitative determination of the absorptional capacity of MnO_2 preparations. It was found that the absorption capacity depends on the quantity of NO_2 submitted, the length of the layer, and the flow rate of the purging gas. These factors were treated mathematically. The analytically useful capacity (break-through capacity) of MnO_2 preparations was calculated from the total capacity which is readily determined empirically.

Résumé

On a mis au point un procédé de détermination numérique du pouvoir d'absorption de préparations de MnO_2. On a montré que le pouvoir absorbant vis-à-vis des quantités de NO_2 présentes dépendait de l'épaisseur de la couche et de la vitesse d'écoulement du gaz d'entraînement. On a également atteint ces facteurs par le calcul. On a réussi en outre à calculer la capacité intéressante pour l'analyse (capacité limite pour laquelle le NO_2 commence à être rejeté sans que la saturation de MnO_2 soit atteinte) des préparations de MnO_2 à partir de la capacité totale déterminée facilement par voie empirique.

Literatur

[1] *M. Večeřa* und *D. Snobl*, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **25**, 2013 (1960).
[2] *E. Rupp* und *F. Lehmann*, Arch. Pharm. **249**, 214 (1911).
[3] *F. P. Treadwell* und *C. Mayr*, Z. anorg. Chem. **92**, 127 (1915).
[4] *G. Kainz* und *H. Horwatitsch*, Z. analyt. Chem. **176**, 175 (1960).
[5] *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 15 (1944).
[6] *A. T. James* und *A. J. P. Martin*, Biochem. J. **50**, 679 (1952).

Escola Politécnica da Universidade da Bahia, Bahia, Brasil

A Qualitative Test for Lead with Chloranilic Acid

By

Antônio Celso Spinola Costa

(Received March 20, 1961)

Most of the available qualitative reactions for lead are not very selective. Only the test with benzidine[1], if carried out in an alkaline extract, is selective, since only Tl(I) interferes.

We have developed a specific test for lead, based on the formation of a brown insoluble compound, formed between Pb(II) and an aqueous solution of chloranilic acid (2,5 dichloro 3,6 dihydroxy-1,4-benzoquinone).

Chloranilic acid may be compared with rhodizonic acid and tetrahydroxyquinone in respect of its structure and its behaviour toward metals, particularly alkaline earth metals. A review of the analytical uses of chloranilic acid has been given by *Johnson*[2].

The precipitation of the brown lead chloranilate occurs in both an acid medium ($1 + 9\ HCl$; $5\ N\ HNO_3$; $1 + 9\ HClO_4$) and an alkaline medium (concentrated NH_3).

Procedure

A drop of the test solution is placed on a spot plate and is mixed with a drop of $HClO_4$ and a drop of the reagent, and stirred. A brown precipitate indicates the presence of lead. For small amounts of lead it is necessary to wait two or three minutes, because precipitation takes place slowly.

Limit of Identification: $5\,\mu g$ of lead.

Limit of Dilution: 1 : 10000.

Reagents: $HClO_4$: One volume of 60% perchloric acid plus nine volumes of water.

Chloranilic acid: 0.1% aqueous solution.

Interferences

In acidic medium the following ions do not interfere: Tl(I), Cd(II), Sn(II), Sn(IV), As(III), As(V), Al(III), Cr(III), Zn(II), Ni(II), Mn(II), Ca(II), Ba(II), Sr(II), Mg(II), Na(I), K(I), NH_4^+, SO_4^{2-}, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, PO_4^{3-}.

Co(II) gives a chestnut colour but no precipitation, and can be confused with small amounts of lead.

Ag(I), Hg(I) and Hg(II) give brown precipitates, but by adding hydrochloric acid these decompose and there remains only the brown precipitate of lead.

Bi(III) gives a green precipitate and a violet colour, while Cu(II) gives a bluish-violet colour. In both cases there is no precipitation of lead. By adding EDTA before adding the reagent, these interferences can be prevented.

Test for Lead in Presence of Bi(III) or Cu(II)

A drop of the test solution is mixed, on a spot plate, with a drop of EDTA (10% solution of the disodium salt) and a drop of 1 + 9 $HClO_4$. To this is added a drop of the reagent. In the presence of lead, a brown precipitate appears.

Limits of Identification: 25 μg of Pb(II) in the presence of 250 μg Cu(II); 12.5 μg of Pb(II) in the presence of 250 μg Bi(III).

Sb(III) also gives a brown precipitate with chloranilic acid; Fe(III) gives a black precipitate. Both can be masked with NaF.

Sb(V) impedes the reaction between lead and chloranilic acid, but can also be masked with NaF.

Test for Lead in Presence of Fe(III), Sb(III) and Sb(V)

Place a drop of the test solution in the depression of a spot plate with a drop of 1 + 9 $HClO_4$ and a few milligrams of solid NaF. Mix and add a drop of the reagent.

Limits of Identification: 25 μg of Pb(II) in presence of 250 μg of Fe(III) or of Sb(V); 12.5 μg of Pb(II) in presence of 250 μg of Sb(III).

Summary

The reaction between lead and chloranilic acid, in acidic medium, is proposed as a qualitative test for lead.

Interferences from Ag(I), Hg(I) and Hg(II) can be prevented by HCl. Cu(II) and Bi(III) can be masked with EDTA. Fe(III), Sb(III) and Sb(V) can be masked with NaF. The other common cations and anions do not interfere.

Zusammenfassung

Die Reaktion mit Chloranilsäure in saurem Medium wird als qualitativer Nachweis für Blei vorgeschlagen. Störungen durch Ag(I), Hg(I) und Hg(II) werden durch HCl verhindert. Cu(II) und Bi(III) können durch ÄDTA, Fe(III), Sb(III) und Sb(V) können mit NaF maskiert werden. Die sonstigen üblicherweise vorkommenden Ionen stören die Reaktion nicht.

Résumé

On propose la réaction entre le plomb et l'acide chloranilique, en milieu acide, pour la recherche qualitative du plomb. On peut éviter les interférences avec Ag(I), Hg(I) et Hg(II) au moyen de HCl. On peut masquer Cu(II) et Bi(III) par l'EDTA et Fe(III), Sb(III) et Sb(V) par NaF. Les autres cations et anions habituels n'interfèrent pas.

References

[1] *F. Feigl*, Spot Tests in Inorganic Analysis, 4th ed. Amsterdam: Elsevier. 1958.

[2] *P. E. Wenger* and *R. Duckert*, Reagents for Qualitative Inorganic Analysis. Amsterdam: Elsevier. 1948.

[3] *W. C. Johnson* (ed.), Organic Reagents for Metals. New York: Chemical Publishing Co. 1955. p. 22.

From the Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Kyoto University, Kyoto, Japan

An Electrically-Heated Furnace for Organic Elementary Analysis

By

Tetsuo Mitsui

With 9 Figures

(Received March 27, 1961)

An electrically-heated furnace which has been designed for heating the combustion tube in micro-analytical work is a split type of furnace, and is conveniently used as a stationary furnace or as an automatic combustion furnace.

I. Stationary Furnace

This type of stationary furnace can conveniently be used for heating a combustion tube at 750–800° C for the determination of carbon-hydrogen, halogens, sulphur or nitrogen, or at 900° C for the determination of oxygen. The desired temperature may easily be maintained by controlling the applied voltages. Fig. 1 shows the sections of the furnace.

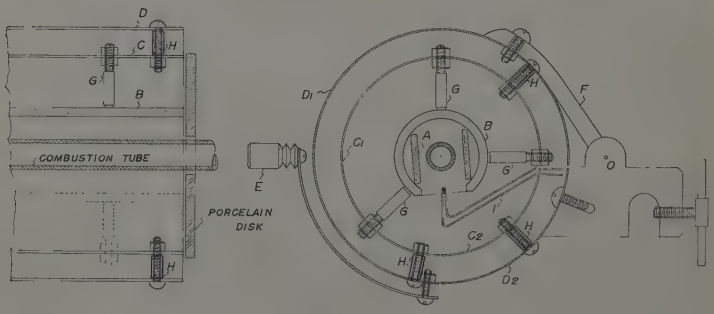


Fig. 1

It is constructed with a pair of heating plates, A, on which a suitable length of a "Kanthal Ribbon" is wound; an alumina refractory mantle having a horseshoe-shaped cross-section, B; two metal shells, C and D; an insulating handle, E; a pair of hinges, F; six screw rods, G; six hank bushes, H; and a thermocouple, I.

Fig. 2 shows the heating plate, 20 cm long, 20 mm wide, 2.5 mm thick, consisting of a fireclay plate and a heating element. Kanthal

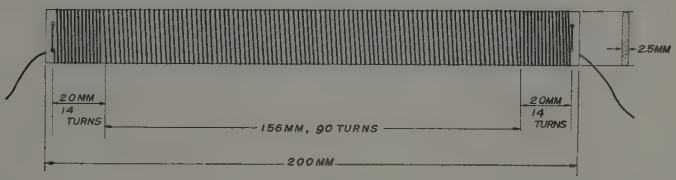


Fig. 2

A Ribbon, 5.5 m long, 0.79 mm wide, 0.23 mm thick, resistance 8.60 ohms per m, is wound on the former. One end of the Ribbon is inserted in a pair of holes drilled at the end of the clay plate, in order to fix the ribbon to the plate. The winding should have, at both ends, about 30 cm of loose end, to enable the winding to be connected to the power supply. A pitch of about 5.8 turns per cm will meet most requirements,

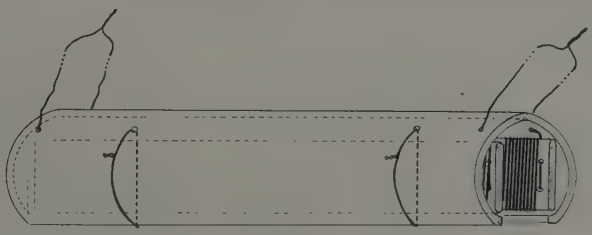


Fig. 3

though a finer pitch of about 7 turns per cm over the length of about 2 cm from the ends of the plate is effective in improving the uniformity of the temperature over the whole length of the furnace. At the other end of the winding, the wire is again put through the holes as above. A slurry of alundum cement and water is plastered upon the edges of the plate in order to fix the winding in place, and the wound plate is dried out at room temperature.

A pair of the heating plates is mounted in parallel in the mantle, 20 cm long, 30 mm inside, 37 mm outside diameter, by binding them with a piece of Nichrome wire as shown in Fig. 3. This mantle is then

fixed in the centre of the inside shell by means of six screw rods of stainless steel (G in Fig. 1). The inside shell, 20 cm long, 8 cm diameter is of steel plate, 0.8 mm thick, coated by fused metallic aluminum sputtered on the surface. It is divided into two parts. One of them is, in cross-section, three quarters of a circle, 8 cm diameter, and the other is a crescent-shape as shown in Fig. 1, C_1 and C_2. The outer shell, D in Fig. 1, is of chromium-plated brass plate, 20 cm long, 1 mm thick, 10 cm diameter, and shaped similarly to the inside shell. The shells are attached to each other with six hank bushes and screws. No heat-insulating material (such as kieselguhr or asbestos) is used in the furnace. Both ends of the furnace are covered with two porcelain discs, 8 cm diameter, 4 mm thick, having 13 mm hole in the centre.

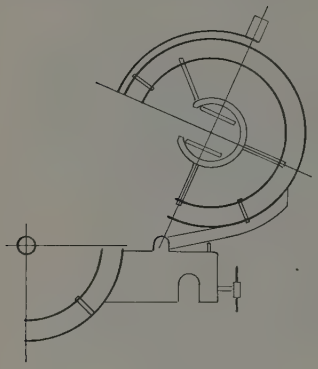


Fig. 4

The furnace can be opened with an insulating handle fixed to the outer shell as shown in Fig. 4, so that it allows easier access to the combustion tube being heated in the furnace.

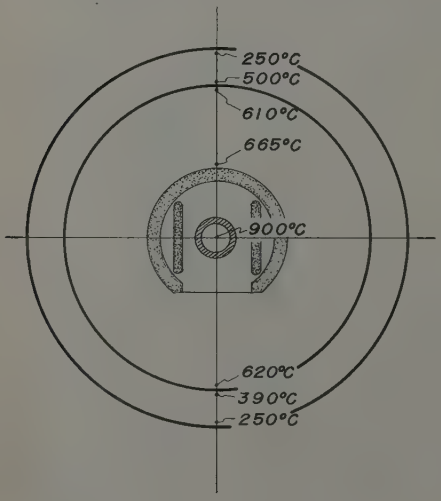


Fig. 5

The vertical temperature distribution at the cross-section of middle part of the furnace is shown in Fig. 5. The results show that heat radiation from the heating element is effectively insulated by the reflection of the shell surfaces.

Fig. 6 shows the horizontal temperature distribution in the furnace and it seems to be satisfactorily uniform in this respect.

In routine analytical work it is necessary that the furnace should attain a working temperature as rapidly as possible. Fig. 7, I,

shows the temperature gradient in the furnace when it is switched on. This shows that the furnace can attain the working temperature in only 20 minutes after the power has been supplied. Furthermore, the furnace can rapidly be cooled down immediately after it has been switched off and opened as shown in Fig. 7, *II*. With these rapid heating and rapid cooling characteristics, the furnace is very convenient to use for combustion analyses.

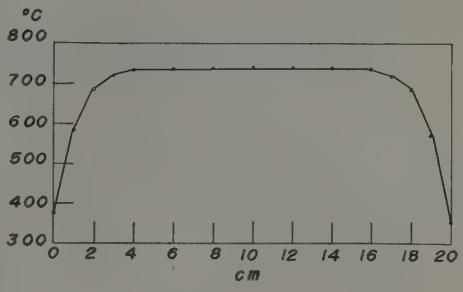


Fig. 6

II. An Automatic Combustion Furnace

An automatic combustion furnace for the determination of carbon-hydrogen, nitrogen, sulphur, halogens or oxygen has been designed. It is similar in construction to the stationary furnace already described, but is shorter. A special device is used on the heating plate to produce satisfactory combustion of the sample analysed. Fig. 8 shows the heating plate.

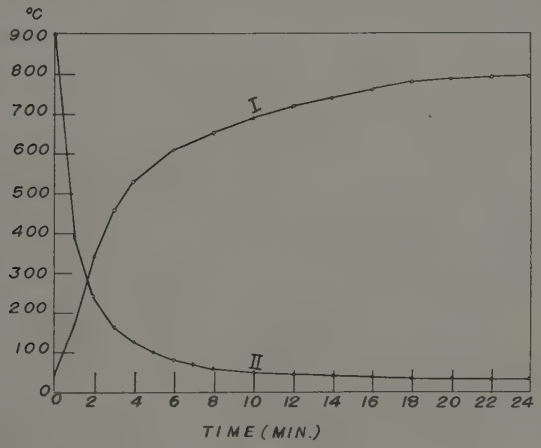


Fig. 7

The heating elements are wound round the plate at a pitch of about 5 turns per cm, over a length of 10 cm from one end of the plate, with Kanthal A Ribbon, 2.5 m long, resistance 8.60 ohms per m; and then

at a pitch of about 9 turns per cm over the remaining length (5 cm) with Kanthal DS Ribbon, 2 m long, 0.6 mm wide, 0.1 mm thick, resistance 24.6 ohms per m. The former provides a temperature control region (*A* in Fig. 8), and the sample is heated in this region under controlled

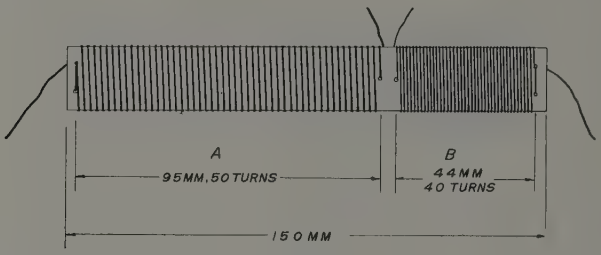


Fig. 8

temperature. The latter, providing a high temperature region, serves to prevent back diffusion of the vaporised sample. A pair of the heating plates is mounted in the mantle as before. The heating elements of the region *A* and *B* are connected in series. When the furnace is in use,

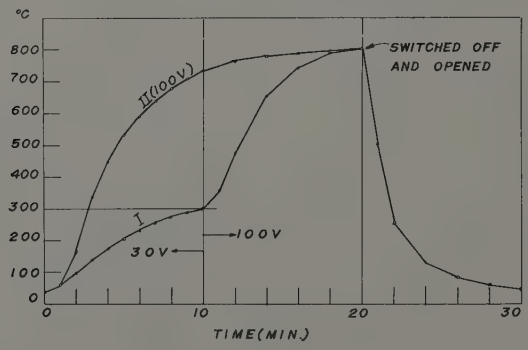


Fig. 9

a voltage of approximately 35 volts is applied to the region *A* for 10 minutes and is then increased to 100 volts for another 10 minutes.

This voltage-change is carried out automatically by a time-switch. To the region *B*, a voltage of approximately 100 volts is applied for 20 minutes. Curve *I* in Fig. 9 shows the temperature in region *A* and Curve *II* shows the temperature in region *B*. It has been reported by

the present author[1] that when an automatic combustion was carried out with a stationary type of furnace, it was necessary to heat the sample gradually up to 300° C. In this low temperature stage, the sample was gradually vaporised, sublimed or decomposed, so that the combustion could be carried out satisfactorily. Immediately after the furnace has been switched off and opened, the temperature in the combustion tube goes rapidly down to room temperature, so that the next determination will not be interfered by residual heat.

Summary

A stationary furnace of split type and an stationary automatic combustion furnace for organic elementary analysis have been designed. They are similar in construction. Having rapid-heating and rapid-cooling characteristics and satisfactory uniformity of temperature over the whole length, they are very convenient to use for combustion analysis.

Zusammenfassung

Ein aufklappbarer und ein automatischer Verbrennungsofen für die organische Elementaranalyse werden beschrieben. Sie sind einander in der Konstruktion ähnlich und lassen sich rasch anheizen und abkühlen. Die Temperatur ist über die ganze Länge gleichmäßig verteilt. Die Öfen eignen sich sehr gut für Verbrennungsanalysen.

Résumé

On a réalisé un four fixe de type «à fente» et un four fixe à combustion automatique pour l'analyse élémentaire organique. Ils sont de construction identique. Ils conviennent très bien pour l'analyse par combustion en raison de leurs caractéristiques de chauffe rapide et de refroidissement rapide et de l'obtention satisfaisante d'une température uniforme sur toute la longueur.

Reference

[1] *T. Mitsui*, Japan Analyst **1**, 130 (1952).

From the Endocrinological Institute, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Czechoslovakia

Optimal Conditions for the Catalytic Action of Iodine in the Sandell-Kolthoff Reaction

By

Viktor Štolc

With 11 Figures

(Received April 5, 1961)

The Sandell-Kolthoff reaction[1], making use of the catalytic effect of iodine in the oxidation-reduction process between Ce^{4+} and As^{3+}, is widely used for iodine determination in biological material[2–4]. Nevertheless, optimal conditions for the reaction, viz. length of time, temperature, p_H of medium, effect of chlorides and of the ceric-arsenic ratio, vary from one method to another. Several modifications indicate various concentrations of the reagents employed, without, in most cases, giving plausible reasons which would justify the results arrived at. Errors and unreliability of the methods may further be increased through an empirical approach to the problem.

Before putting our modification to a practical application, we made, in an earlier study[5], a thorough investigation of the optimal conditions for the alkaline ashing method. The present study was undertaken to determine the optimal conditions for the catalytic effect of iodine in the Sandell-Kolthoff reaction. The ultimate purpose of both these studies was to work out a universal method for iodine assay in biological material.

Experimental

Part I

Reagents: 1. Ceric ammonium sulphate, 0.005 N: Prepared by dissolving 3.17 g of the salt in 3.0 N sulphuric acid.

2. Acid mixture: Consists of 0.1 N arsenic trioxide, 1.0 M sodium chloride in 4.5 N sulphuric acid.

3. Brucine acetate, 1%: Prepared by dissolving the base in 0.1 *N* acetic acid.

4. Standard solutions: (a) Stock solution I. 118.1 mg of NaI (or 130.8 mg of KI) are dissolved in 1000 ml of water (1 ml ≡ 100 μg of I^-).

(b) Stock solution II. 2.5 ml of stock solution I is made up to 1000 ml volume with water (1 ml ≡ 0.25 μg of I^-).

(c) Working standards: 33.0 ml of 2 *N* sodium carbonate are added to 1.0, 2.0, 4.0, 6.0 and 8.0 ml of stock solution II, and the respective volumes are brought to 100 ml with water. 2.0 ml of these standard solutions contain 0.005, 0.010, 0.020, 0.030 and 0.040 μg of I^-.

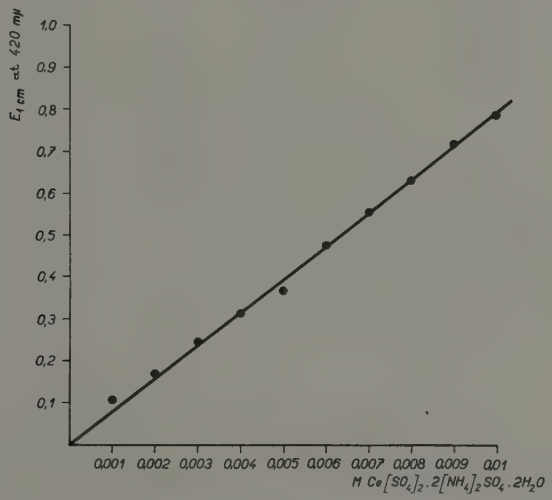


Fig. 1. Correlation between Ce^{4+} concentration and extinction

The blank is obtained by making up 33.0 ml of 2 *N* sodium carbonate to 100 ml with water.

Procedure: 2.0 ml of the acid mixture are added to 2.0 ml of the working standard and the whole is cooled for 10 minutes, after a thorough mixing, in an ice bath at + 4° C. Then 2.0 ml of an equally cooled solution of Ce^{4+} are added and after mixing, the whole is warmed in a water bath at 40° ± 0.1° C for 20 minutes. The samples are then transferred back to the ice bath at + 4° C. Ten minutes later, 0.5 ml of brucine solution are added and after a thorough mixing, the orange coloured solution is left to stand for 15 minutes at 100° C in a thermostated oven. The samples are measured on a spectrophotometer at 430 nm.

Part II

In the present study the optimal conditions were determined for the oxidation-reduction reaction, which catalyses iodine, and which runs as follows:

1. $2\ Ce^{4+} + 2\ I^- \rightarrow 2\ Ce^{3+} + I_2$ (slow process).
2. $I_2 + As^{3+} \rightarrow 2\ I^- + As^{4+}$ (rapid process).

The theoretical explanation for this reaction has been formulated by *Glasstone*[6] and by *Kontaxis* and *Pickering*[7]. According to their results

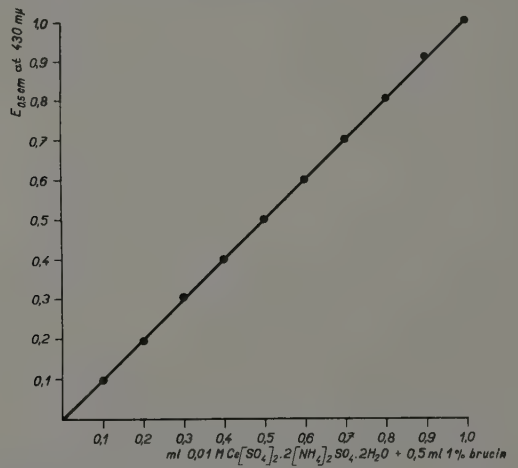


Fig. 2. Correlation between brucine, oxidised by Ce^{4+}, and extinction

it is possible, in plotting the course of the calibration curve, to plot the linear relation, log extinction/iodine concentration, if the following conditions are fulfilled:

A. The solution being measured must conform to Beer's Law.

B. The reduction of Ce^{4+} must be rate-limiting.

C. The catalytic coefficient, K, must be linearly related to iodine concentration.

We have therefore investigated the parameters of the reaction which would allow the above conditions to apply to our working procedure. The following factors were studied: behaviour of ceric-ammonium sulphate and of brucine oxidised by Ce^{4+} in relation to Beer's Law, maximum absorption curve, effect of sulphuric acid and sodium chloride concentrations and of the $As^{3+} : Ce^{4+}$ ratio on the rate constant of the reaction,

the effect of an ice-bath (+ 4° C) on the stability of the reaction and the colour stability of brucine oxidised by Ce^{4+}; further, the possibility of reading the results off one single curve; and finally, the correlation between the rate constant of the reaction and iodide concentration.

To obtain the rate constant, K, the samples were warmed at 40.0 ± 0.1° C for periods of 5, 10, 15 and 20 minutes. K was calculated from the equation for the first order reaction

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x},$$

where a is the concentration of Ce^{4+} at the beginning, and $a-x$ represents its concentration at the end of the reaction.

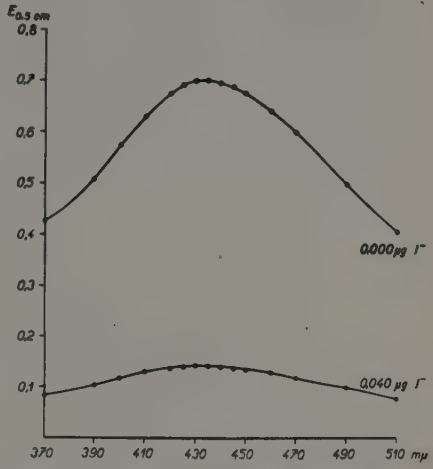


Fig. 3. Absorption curve of brucine, oxidised by Ce^{4+}. Standards of 0.000 and 0.040 µg of I^- in 2.0 ml processed as described

1. Conformity to Beer's Law: *Thompson* et al.[8] found a linear correlation between the absorbancy and concentration of Ce^{4+} with a Beckman DU spectrophotometer only. *Acland*[9] observed this linear correlation with a Unicam SP 600 instrument.

In our study, 2.0 ml of the acid mixture and 2.0 ml of Ce^{4+} solution, at concentrations ranging from 0.001 to 0.01 M, were added to 2.0 ml of a blank standard solution. The colour intensity was immediately measured on a Zeiss spectrophotometer at 420 nm and that of brucine, oxidised by Ce^{4+}, was measured at 430 nm.

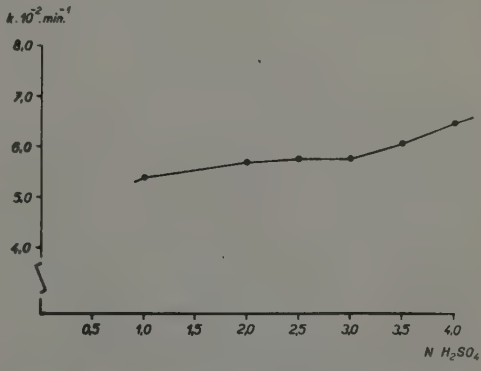


Fig. 4. Effect on the rate constant of sulphuric acid in the reacting medium

A linear correlation was found between the concentration of Ce^{4+}, or of brucine oxidised by Ce^{4+}, and the extinction (Figs. 1, 2). The Zeiss

spectrophotometer was therefore regarded as suitable for these measurements.

2. Absorption curve for brucine, oxidised by Ce^{4+}. The absorption curve was measured in the range of 370–510 nm, following the process with the blank standard and the standard containing 0.040 μg of iodide. Maximum absorption occured at 430 nm (Fig. 3).

3. Effect of sulphuric acid concentration on peak absorption of brucine, oxidised by Ce^{4+}.

The effect of sulphuric acid concentration on the absorption intensity of Ce^{4+} has been observed by several investigators[8,10]. It was therefore

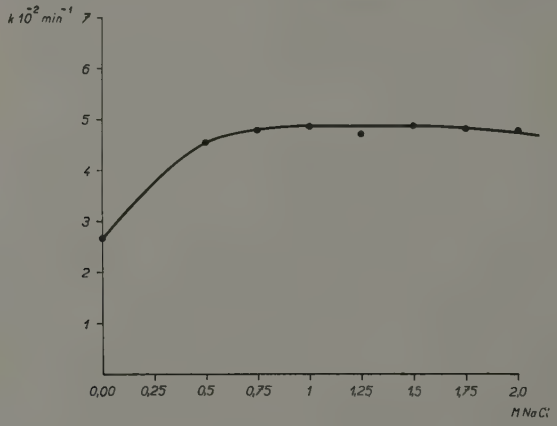


Fig. 5. Effect on the rate constant of sodium chloride concentration

presumed that this same factor may likewise operate, when the colour intensity of the brucine oxidised by Ce^{4+} is being measured.

In our procedure, 2.0 ml of the acid mixture were added to 2.0 ml of blank, the concentration of the sulphuric acid being so adjusted that after the addition of 2.0 ml of the Ce^{4+} solution, the resulting normalities in the reacting solution were 1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 and 4.0. It was found that maximum absorption of the brucine oxidised by Ce^{4+} becomes a function of the H_2SO_4 normality and has the following values: 470, 440, 430, 430, 430, 420 nm.

4. Effect of sulphuric acid concentration on the rate constant of the reaction.

The majority of authors do not take into account the influence of the sulphuric acid concentration on the catalytic effect of iodine. *O'Neil* and *Simmons*[10] use a concentration of 1.4 *N*, *Thompson* et al.[8] use 1.15 *N*,

because they had found that at this normality, minor changes in its concentration have no effect on the percent transmittance of the yellow colour of Ce^{4+}. *Strickland* and *Maloney*[11], who followed the direct effect of sulphuric acid on the rate constant of the reaction, found optimal results at 2.5 *M*.

Consequently, the effect of 1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 and 4.0 *N* concentrations of H_2SO_4 on the course of the catalytic iodine reaction was tested. Since it was found (point 2 above), that maximum absorption of brucine oxidised by Ce^{4+}, becomes a function of the p_H of the medium, the yellow colour of Ce^{4+} was measured. The procedure included the addition of

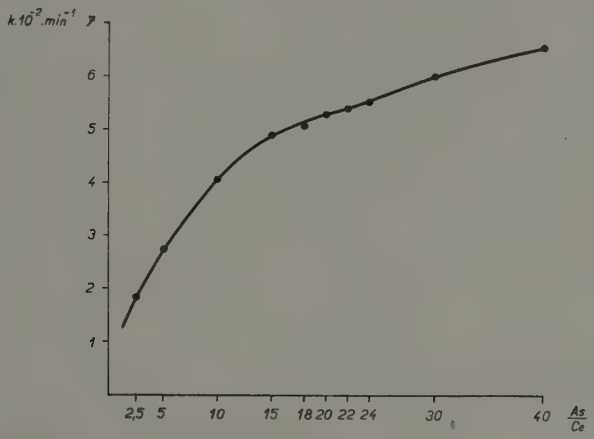


Fig. 6. Effect on the rate constant of As^{3+}/Ce^{4+} ratio

Ce^{4+} to individual samples in 30 seconds, warming for 5, 15 or 20 minutes at 40 $\pm$ 0.1° C, and measurement after the same time intervals at 420 nm. From the results in Fig. 4, it may be inferred that the optimal concentration of H_2SO_4 in the reagent medium is 2.5 *N*.

5. Effect of sodium chloride concentration on the rate constant. The stimulating effect of chlorides on the catalytic action of iodine, has been reported by several authors[8,10,12], and hence this relationship was also examined.

The concentration of NaCl in the acid mixture was varied over the range 0.00–2.00 *M* and the optimum concentration was found to be 1.00 *M* (Fig. 5).

6. Effect of the ratio As^{3+} : Ce^{4+} on the rate constant.

This ratio represents one of the most important factors in the catalytic action of iodine. Although this point has been investigated in the past[10,12],

the majority of authors use a more or less empirically selected concentration of arsenic and cerium. In most cases this ratio varies between 5 and 10 : 1.

In the present study the concentration of arsenic trioxide in the acid mixture was varied. The ratio $As^{3+} : Ce^{4+}$ in the reagent solution varied over the range 2.5–40.0 : 1. The optimal concentration of As_2O_3 in the acid mixture is 0.1 *N*, when the ratio $As^{3+} : Ce^{4+}$ in the reagent solution is 20 : 1 (Fig. 6).

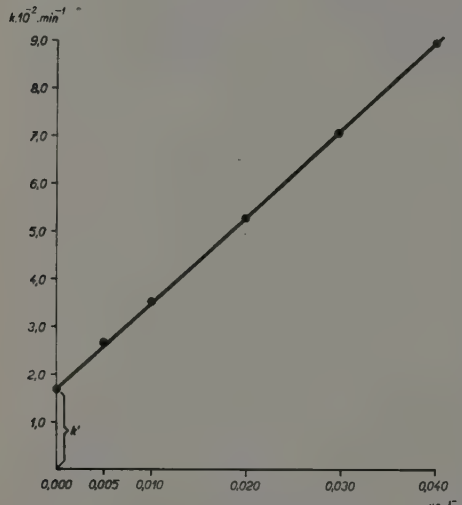


Fig. 7. Correlation between the rate constant and iodine concentration. k' = value of rate constant for iodine present as contaminating agent in the reagents used

7. Effect of ice bath (+ 4° C) on the stability of the reaction. The use of ice baths is recommended by *Grossmann* and *Grossmann*[13]. Their conclusions, however, have not been borne out by experimental results, hence *Acland*[9] considers the interruption of the catalytic action of iodine as attractive though rather unnecessary. In our opinion, however, inhibiting of the iodine action would mean a great simplification and enhanced precision in the procedure.

The present study included also the question whether the catalytic reaction takes place at + 4° C. This temperature is maintained both before the addition of 2.0 ml of the Ce^{4+} solution to the samples, and also after the immersion of the latter into a warm bath, before adding brucine.

The test was carried out as follows: Ten calibration curves were processed in the same run in such a way that the cooling time in the ice bath was 2.5 minutes, 5.0 minutes or 10.0 minutes. The average deviations for the 60 samples of various standards and for the blank were $\pm$ 1.56% for 2.5 minutes $\pm$ 1.87% for 5.0 minutes interval and $\pm$ 1.27% for 10.0 minutes interval (Table I).

8. Colour stability of brucine oxidised by Ce^{4+}.

Magee and *Spitzy*[14] do not recommend interruption of the catalytic reaction of iodine by the addition of brucine, although other investigators[13,15]

favour this step, since brucine oxidised by Ce^{4+} gives a relatively stable colour intensity.

Table I. Mean values and standard deviation for ten calibration curves processed in one batch (20 minutes at + 40° C). Different time periods were used for the cooling of samples in the ice bath (10, 5 or 2.5 minutes at + 4° C)

μg I^-	10 minutes		5 minutes		2.5 minutes	
	E^* ± S. D.**	% S. D.	E ± S. D.	% S. D.	E ± S. D.	% S. D.
0.000	0.700 ± 0.008	1.14	0.690 ± 0.007	1.01	0.691 ± 0.007	1.01
0.005	0.576 ± 0.006	1.04	0.556 ± 0.009	1.62	0.565 ± 0.010	1.77
0.010	0.466 ± 0.007	1.50	0.441 ± 0.006	1.36	0.457 ± 0.006	1.31
0.020	0.302 ± 0.002	0.66	0.278 ± 0.006	2.16	0.294 ± 0.007	2.38
0.030	0.196 ± 0.003	1.53	0.176 ± 0.009	5.11	0.188 ± 0.003	1.59
0.040	0.127 ± 0.003	2.36	0.106 ± 0.005	4.72	0.116 ± 0.003	2.59
$\bar{x}$	0.394 ± 0.005	1.27	0.374 ± 0.007	1.87	0.385 ± 0.006	1.56

* = Extinction of brucine oxidised by Ce^{4+}.
** = Standard deviation (S. D.).

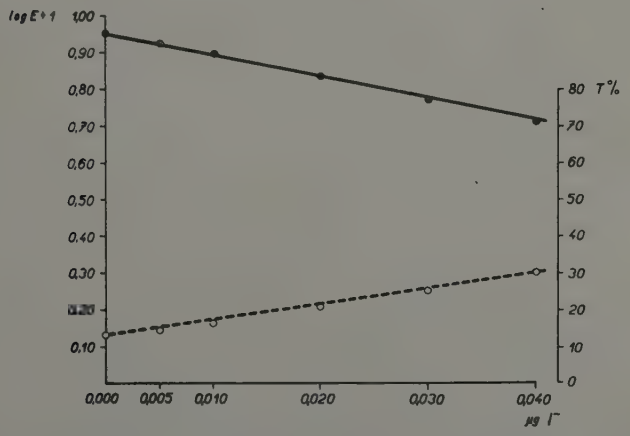


Fig. 8. Relation between log extinction and iodine concentration, and between percent transmittance and iodine concentration after 5 minutes of warming at + 40° C

This problem was examined as follows: When the orange colour had developed, the samples were heated for various periods at 100° C in a thermostated oven. It was found that after 15 minutes of heating the colour became stable enough to allow measurements to be made at any time up to 48 hours following colour development.

9. Reading off a single calibration curve.

Statistically significant differences ($P < 0.001$), between the extinction values of the calibration curves were found even though obtained from

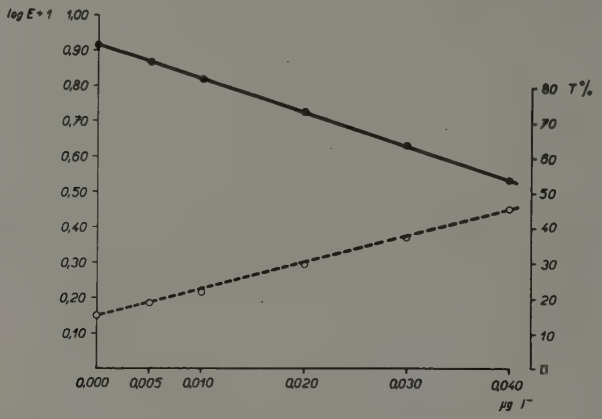


Fig. 9. Relation between log extinction and iodine concentration, and between percent transmittance and iodine concentration after 10 minutes of warming at + 40° C

the same reagents on the same day. It is therefore advisable to process all the working standards along with every series of samples.

10. Relation between the rate constant and iodine concentration. The purpose of this study was to verify the third assumption (point C

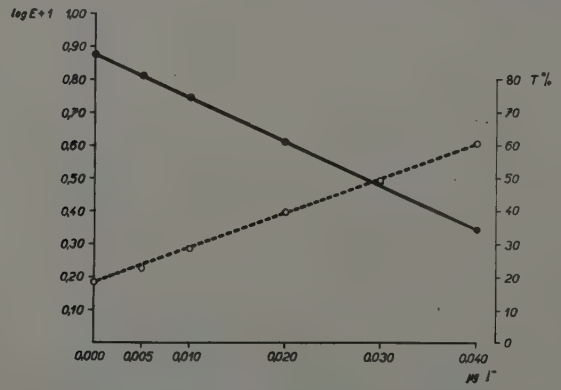


Fig. 10. Relation between log extinction and iodine concentration, and between percent transmittance and iodine concentration after 15 minutes of warming at + 40° C

above), which would justify the use of the calibration curve as a linear correlation of log extinction to iodine concentration. To this end, the standards for the whole calibration curve were processed as described above.

The rate constants, given in Fig. 7, were calculated from these results. Since a linear correlation was found to exist between the rate constant K, and the iodine concentration, the calibration curve may be plotted from the relationship, log extinction/concentration of iodine. Figs. 8, 9, 10 and 11 show calibration curves of log extinction/iodine concentration and of percent of transmittance/iodine concentration, after 5, 10, 15 or 20 minutes warming in a bath (40 $\pm$ 0.1° C).

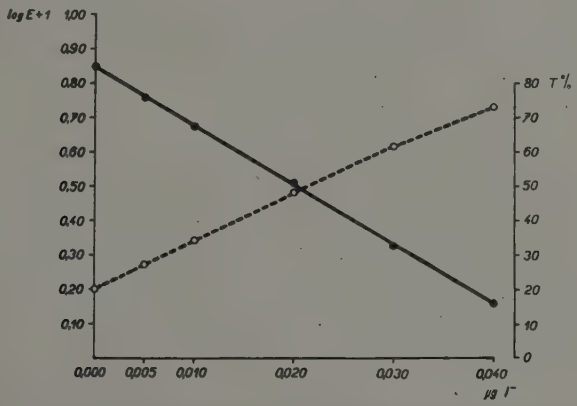


Fig. 11. Relation between log extinction and iodine concentration, and between percent transmittance and iodine concentration after 20 minutes of warming at + 40° C

Theoretically, this relationship[6,7] log extinction/iodine concentration is linear for each time interval, whereas the relation, percent of transmittance/iodine concentration loses its linearity 20 minutes after warming. Hence, in agreement with *Acland*[9], using any other relation except that of log extinction/iodine concentration, for plotting the calibration curve, lacks a theoretical basis.

Acknowledgements are made to Mrs. *E. Štolcová* for her technical assistance and to Mr. *P. Tkáč* for preparing the English text.

Summary

Optimal condition were determined for the determination of ultramicroquantities of iodine by the Sandell-Kolthoff reaction. Solutions of 1.0 M sodium chloride, 0.1 N arsenic trioxide and 0.005 N ceric-

ammonium sulphate in the ratio of $As^{3+}/Ce^{4+} = 20$ were used. The optimum concentration of sulphuric acid in the reacting medium was found to be 2.5 *N*. Justification was given for the use of an ice bath (+ 4° C) and of brucine to obtain a stable colour. Evidence is provided for the possibility of plotting the calibration curve from log extinction against iodine concentration.

Zusammenfassung

Die optimalen Bedingungen für die Bestimmung von Ultramikromengen Jod mit Hilfe der Sandell-Kolthoff-Reaktion wurden ausgearbeitet. 1-m Natriumchloridlösung sowie 0,1-n arsenige Säure und 0,005-n Cer-Ammoniumsulfatlösung werden im Verhältnis $As^{3+} : Ce^{4+} = 20$ verwendet. Das Reaktionsgemisch soll an Schwefelsäure am besten 2,5-n sein. Die Verwendung eines Eisbades (+ 4° C) und von Brucin zur Erzielung einer konstanten Farbe wird begründet. Die Möglichkeit der Ermittlung einer Eichkurve durch Auftragung des Logarithmus der Extinktion gegen die Jodkonzentration wird gezeigt.

Résumé

On a mis au point les conditions optimales du dosage de quantités d'iode à l'échelle ultramicro par la réaction de *Sandell* et *Kolthoff*. On a utilisé des solutions de chlorure de sodium 1,0 *M*, d'anhydride arsénieux 0,1 *N* et de sulfate de cérium et d'ammonium 0,005 *N* dans le rapport $As^{3+}/Ce^{4+} = 20$. On a trouvé que la concentration optimale en acide sulfurique dans le milieu réagissant était de 2,5 *N*. On a justifié l'emploi d'un bain de glace (+ 4° C) et de la brucine pour l'obtention de la stabilité de la couleur. On a montré la possibilité de construire la courbe d'étalonnage à partir de la densité optique au lieu de la concentration en iodure.

References

[1] *E. B. Sandell* and *I. M. Kolthoff*, Mikrochim. Acta **1**, 9 (1937).
[2] *K. Rodgers* and *D. B. Poole*, Biochem. J. **70**, 463 (1958).
[3] *O. Bodansky*, *R. S. Benua*, and *G. Pennacchia*, Amer. J. Clin. Path. **30**, 375 (1958).
[4] *H. Spitzy*, *M. Reese*, and *H. Skrube*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 488.
[5] *V. Štolc*, Probl. Endokrinol. (Moscow) (in the press).
[6] *S. Glasstone*, Textbook of Physical Chemistry, 2nd (British) ed. London: Macmillan. pp. 1087, 1141.
[7] *N. E. Kontaxis* and *D. E. Pickering*, J. Clin. Endocrinology **18**, 774 (1958).
[8] *H. L. Thompson*, *M. R. Klugerman*, and *J. Truemper*, J. Lab. Clin. Med. **47**, 149 (1956).
[9] *J. D. Acland*, Biochem. J. **66**, 177 (1957).
[10] *L. W. O'Neal* and *E. S. Simms*, Tech. Bull. Reg. Med. Technologists **23**, 75 (1953).
[11] *R. D. Strickland* and *C. M. Maloney*, Analyt. Chemistry **29**, 1870 (1957).
[12] *A. Lein* and *N. Schwartz*, Analyt. Chemistry **23**, 1507 (1951).
[13] *A. Grossmann* and *G. F. Grossmann*, J. Clin. Endocrinology **15**, 354 (1955).
[14] *R. J. Magee* and *H. Spitzy*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 101.
[15] *J. Fischl*, Clin. Chim. Acta **1**, 462 (1956).

Aus dem Forschungsinstitut für die nachrichtentechnische Industrie (HIKI), Tungsram, Budapest-Ujpest

Beitrag zur kolorimetrischen Bestimmung von Magnesiumspuren in Nickel und Nickelverbindungen

Von

A. J. Hegedüs und **M. Bali**

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 19. April 1961)

Die Bestimmung von Magnesiumspuren in metallischem Nickel, besonders im Kathodennickel, wurde schon öfters behandelt[1]. Obwohl diese Bestimmung heute vorwiegend spektralanalytisch durchgeführt wird, sind andere zuverlässige Verfahren zur Kontrolle und für Spezialfälle unentbehrlich. Wir beschreiben daher im folgenden auch unsere Methode vor allem deshalb, weil sie auf einem empfindlicheren Trennungsgang beruht als die übrigen.

Reagenzien und Apparate

Salpetersäure, etwa 6-n, p. a.;

Calciumchloridlösung: 1 g $CaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ p. a. (Riedel-de Haën, Hannover) wird in 100 ml Wasser gelöst;

Triäthanolaminlösung, 1-m: 149,2 g Triäthanolamin p. a. werden in Wasser gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt;

Dinatriumhydrogenarsenat p. a. (Riedel-de Haën);

Ammoniumhydroxyd p. a., konz., und 1%ige wäßrige Lösung als Waschflüssigkeit;

Salzsäure, p. a., 20%ig und 10%ig;

Bromwasserstoffsäure, p. a., 24%ig;

Ameisensäure, p. a., 80%ig;

Polyvinylalkohol (British Drug House, London): 2%ige wäßrige Lösung mit 0,1% Salicylsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbad zubereitet und in einer braunen Flasche aufbewahrt;

Thiazolgelb (nach seinem Absorptionsspektrum beurteilt; Chinoin, Budapest; Hopkin & Williams, London; Riedel-de Haën oder Schuchardt, Görlitz), 0,2%ige Lösung, in einer braunen Flasche aufbewahrt;

Natronlauge, p. a., 3-n.

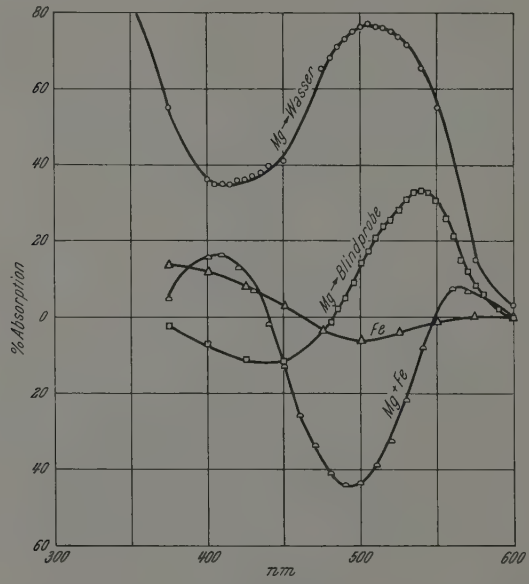


Abb. 1. Absorptionsspektren der Adsorbate von Mg, Fe bzw. Mg + Fe und Thiazolgelb mit dem Spectronic-20-Photometer und 1-cm-Küvetten nach der im Text angegebenen Vorschrift, aber mit 5 ml 0,15%iger Calciumchloridlösung bzw. 0,5 ml Thiazolgelblösung aufgenommen. Die Lösungen enthielten 80 μg Mg und/oder 160 μg Fe pro 50 ml. Zwischen 600 und 950 nm finden sich keine Maxima und Minima

Die Messungen wurden einerseits mit dem Pulfrich-Photometer von Zeiss, anderseits mit dem Spectronic-20-Gitterphotometer von Bausch & Lomb durchgeführt.

Ausführung der Analyse

0,1 bis 1 g Nickel wird in 5 bis 20 ml 6-n Salpetersäure gelöst. Einige Nickelsorten, z. B. solche, die nicht in einer Wasserstoffatmosphäre vorgeglüht wurden, lösen sich manchmal sehr stürmisch, so daß sie der

Salpetersäure in kleinen Portionen zugefügt werden müssen. Andere lassen sich dagegen nur durch Erwärmen in Lösung bringen. Die erhaltene Lösung wird eingetrocknet, mit 20 bis 30 ml Wasser aufgenommen — eventuell unter Zufügen einiger Tropfen Salpetersäure — und diese Lösung mit 3 ml Calciumchloridlösung, 5 ml Triäthanolaminlösung bzw. 1 g $Na_2HAsO_4 \cdot 7\,H_2O$ versetzt. Die Auflösung des Arsenats muß gegebenenfalls mit einigen Tropfen Salpetersäure erleichtert werden. Danach wird unter ständigem Umrühren zuerst so viel Ammoniak in

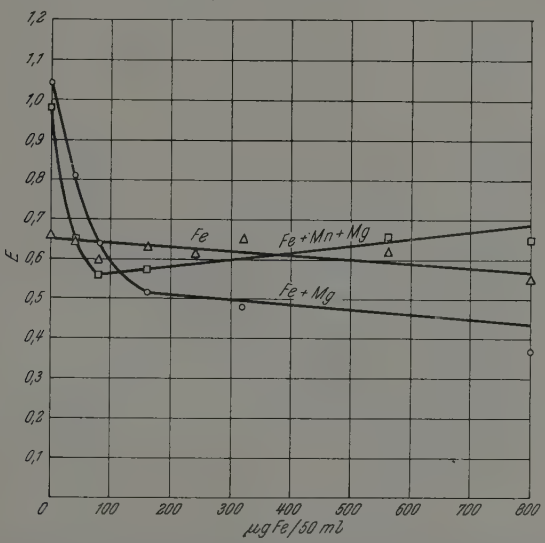


Abb. 2. Die Störung von Fe bzw. Fe + Mn bei der kolorimetrischen Bestimmung des Magnesiums mittels Thiazolgelbs mit dem Pulfrich-Photometer und 2-cm-Küvetten gemessen. Die Lösungen enthielten 5 ml 0,15%ige Calciumchloridlösung bzw. 0,5 ml Thiazolgelblösung; △ steigendes Fe allein. ○ 80 µg Mg/50 ml bzw. □ 80 µg Mg und 160 µg Mn/50 ml neben steigenden Fe-Mengen

kleinen Raten zugesetzt, daß die tiefblaue Farbe des Nickelhexamminkomplexes deutlich zum Vorschein kommt, dann fügt man noch einen Überschuß von 10 ml Ammoniak hinzu und stellt die Lösung für einige Stunden beiseite. Der aus schönen, nadelförmigen Kristallen bestehende, leicht filtrierbare Niederschlag wird durch eine Jenaer 15 a G 4-Fritte mittels einer Jenaer Gi 625-Filtervorrichtung filtriert und mit etwa 50 ml 1%igem Ammoniak gewaschen. Der Niederschlag wird dann mit zwei Portionen 20%iger Salzsäure zu je 15 ml unter ständigem Saugen gelöst und das Filter mit 10 ml 10%iger Salzsäure nachgespült, wobei man das Abscheidegefäß als Auffangbecher für das Filtrat verwendet.

Wie Tabelle 1 zeigt, liegen die Fehler des Verfahrens innerhalb der üblichen Grenzen. Beim Arbeiten mit Standardlösungen werden nur

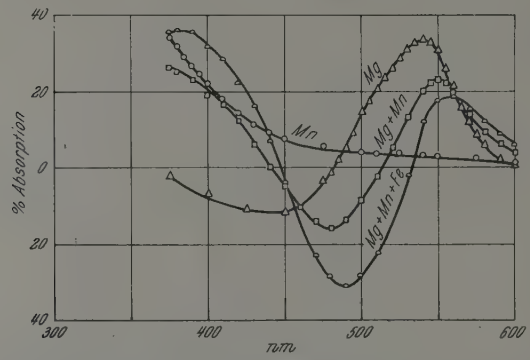


Abb. 3. Absorptionsspektren der Adsorbate von Mg, Mn, Mg + Mn bzw. Mg + Mn + Fe und Thiazolgelb, wie bei Abb. 1 gemessen. Die Lösungen enthielten 80 μg Mg und/oder 160 μg Mn bzw. 160 μg Fe pro 50 ml. Zwischen 600 und 950 nm finden sich keine Maxima und Minima

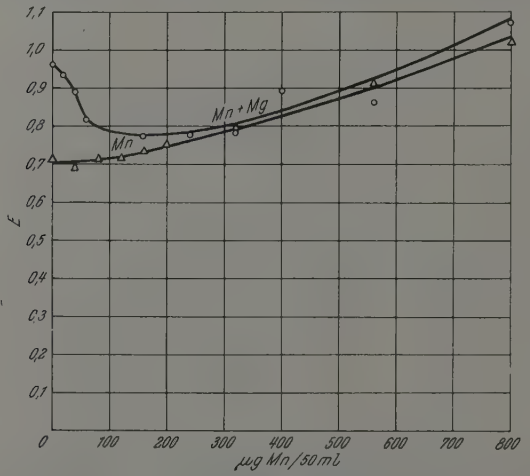


Abb. 4. Die Störung des Mn bei der kolorimetrischen Bestimmung von Mg mittels Thiazolgelbs in △ Abwesenheit und ○ Anwesenheit von 80 μg Mg/50 ml, wie bei Abb. 2 gemessen

5 ml 0,15%iges Calciumchlorid zugesetzt. Von den zahlreichen störenden Elementen muß man bei der Analyse des Kathodennickels vor allem mit der Anwesenheit von Eisen und Mangan rechnen. Sie stören nach unseren

Messungen im Sinne der Abb. 1 bis 4. Mit Triäthanolamin können sie vor der Arsenatfällung aus ammoniakalischer Lösung vollständig maskiert werden.

Es ist bemerkenswert, daß das Absorptionsmaximum gegen Wasser gemessen bei 510 nm, gegen eine Blindprobe gemessen jedoch bei 540 nm liegt (Abb. 1). Bei Messung gegen Wasser verschiebt sich das Maximum mit steigenden Magnesiummengen von 510 bis 540 nm, während es bei Verwendung einer Blindprobe als Vergleichsflüssigkeit unabhängig von der Magnesiumkonzentration stets an derselben Stelle, nämlich bei 540 nm, liegt. Man wird also grundsätzlich gegen eine Blindprobe vergleichen. Auf die Ursache dieses Verhaltens und auf sonstige im Zusammenhang mit diesem Verfahren stehende Fragen werden wir demnächst an einer anderen Stelle zurückkommen.

Schließlich danken wir der Tungsram A. G. für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit und Herrn Direktor *F. Kömüves* für die Genehmigung der Publikation.

Zusammenfassung

Das Thiazolgelbverfahren wurde zur Bestimmung des Magnesiums in Nickel und Nickelverbindungen herangezogen und ein neues Verfahren zur Trennung des Magnesiums von Nickel, Eisen und Mangan beschrieben. Die störende Wirkung des Eisens und Mangans wird durch Absorptionskurven veranschaulicht.

Bei Reagenzien wie z. B. dem Polyvinylalkohol, die sich nach ihrer Zubereitung langsam verändern, ist es nicht zweckmäßig, sie sofort zu verwenden und immer wieder frisch zuzubereiten, wie dies vielfach üblich ist, sondern es ist besser, den Alterungsprozeß vor der Verwendung solcher Reagenzien abzuwarten.

Summary

The thiazole yellow process was used for determining magnesium in nickel and nickel compounds, and a new procedure is given for the separation of magnesium from nickel, iron and manganese. The interfering action of iron and manganese is shown by absorption curves.

In the case of reagents, such as polyvinyl alcohol, which slowly change after they have been prepared, it is not well to use them at once and then prepare them anew, as is common practice, but rather it is better to allow the aging process to run its course before employing such reagents.

Résumé

On a appliqué le procédé au jaune thiazole au dosage du magnésium dans le nickel et dans les composés du nickel et l'on a décrit un nouveau procédé de séparation du magnésium d'avec le nickel, le fer et le manganèse. Des courbes d'absorption mettent en évidence l'action gênante du fer et du manganèse.

Les réactifs comme l'alcool polyvinylique par exemple, qui s'altèrent lentement après leur préparation, ne doivent pas être préparés juste avant leur emploi et utilisés aussitôt comme on le fait souvent. Il est préférable de laisser le processus de vieillissement se faire avant l'emploi de ces réactifs.

Literatur

[1] *W. Noddack, G. Eckert* und *K. Riedel*, Z. analyt. Chem. **147**, 417 (1955); *S. Yokosuka*, Japan Analyst **4**, 141 (1955); Analyt. Abstr. **3**, 47 (1956); *H. Pohl*, Z. analyt. Chem. **155**, 263 (1957); *T. R. Andrew* und *C. H. R. Gentry*, Metallurgia **60**, 121 (1959).

[2] *O. Glemser* und *W. Dautzenberg*, Z. analyt. Chem. **136**, 254 (1952).

[3] *H. Young* und *R. F. Gill*, Analyt. Chemistry **23**, 751 (1951).

[4] *H. Ginsberg*, Z. Elektrochem. **45**, 829 (1939).

[5] *A. J. Hegedüs* und *M. Dvorszky*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 141.

[6] *W. Koch*, Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. **2**, 37 (1938).

Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté des Sciences, Lisbonne

Le dosage micro-chélatométrique du Rubidium

Par

Arthur de Sousa*

(Reçu le 16 mai 1961)

Les analyses thermogravimétriques de *Duval*[1] prouvent que les sels de rubidium doivent être soigneusement séchés et déshydratés avant d'être pesés. Ces opérations sont à la fois longues et délicates. En effet, suivant le mode de chauffage on peut provoquer involontairement une volatilisation partielle du sel de rubidium.

Ces inconvénients ont suggéré à l'auteur d'utiliser un procédé volumétrique qui est beaucoup plus rapide et sûr que celui de la gravimétrie. La bibliographie sur les méthodes chélatométriques n'en indique pas pour le rubidium.

Le principe de la méthode décrite est basé sur la réduction du perchlorate de rubidium en chlorure et précipitation du chlorure avec le nitrate d'argent[2]. On applique ensuite la méthode de *Flaschka*[3,4] pour la détermination chélatométrique de l'argent. Lorsqu'on dissout un sel d'argent dans une solution ammoniacale de tétracyanure de nickel, l'argent déplace le nickel dans le complexe:

$$2\ Ag^+ + [Ni(CN)_4]^{2-} \rightarrow 2\ [Ag(CN)_2]^- + Ni^{2+}.$$

Le nickel libéré est titré avec une solution de EDTA (sel disodique de l'acide éthylène-diamino-tétraacétique). Puisque deux atomes d'argent déplacent un de nickel, le rubidium (qui est aussi monovalent) est indirectement responsable pour cette mise en liberté de Ni:

$$2\ RbClO_4 \rightarrow 2\ RbCl \rightarrow 2\ AgCl \rightarrow Ni^{2+}.$$

Il suffit donc de multiplier le nombre de ml de la solution de EDTA par un facteur approprié pour obtenir la quantité de rubidium ou de son oxyde.

* Adresse actuelle: Rua Rodrigo da Fonseca 190-3 E, Lisbonne, Portugal.

Réactifs

Chlorure d'ammonium (pro analisi); solutions de nitrate d'argent à 5% et à 0,1%; acide nitrique à 50% et à 1%; solution de EDTA 0,001 *M*; solution aqueuse saturée de murexide; solution ammoniacale de tétracyanure de nickel 0,1 *M*, préparée par titrage précis d'une solution de sulfate de nickel 0,1 *M* avec une solution de cyanure de potassium 1 *M*, après addition d'ammoniaque [le titrage est terminé lorsque l'indicateur (murexide) vire du jaune au violet].

Mode opératoire

Le perchlorate de rubidium, précipité de préférence dans un tube à centrifuger, est séché rapidement en le lavant avec de l'éther et ensuite introduit dans une capsule de platine de 2 cm de diamètre. On ajoute 0,5 g de chlorure d'ammonium et on mélange le tout intimement avec un fil de platine. On recouvre le mélange avec 0,5 g de chlorure d'ammonium et l'on chauffe doucement pendant une heure. On ajoute alors 0,5 g de chlorure d'ammonium et on continue à chauffer pendant une demi-heure. On doit veiller à ce que la température du mélange soit au-dessous du point de fusion du chlorure résiduel.

On laisse refroidir et on dissout les chlorures dans 5 ml d'eau distillée contenue dans un bécher de 20 ml. On ajoute trois gouttes d'acide nitrique à 50%, puis deux ml de nitrate d'argent à 5%. On place le bécher couvert par un verre de montre sur un bain marie ainsi pendant une demi-heure. On refroidit la solution et on filtre sur de l'asbeste, sur la laine de verre ou sur filtre micro-Gooch. On lave deux fois avec la solution de nitrate d'argent à 0,1% en utilisant 1 ml chaque fois, puis deux fois avec la solution à 1% d'acide nitrique.

Le filtre avec le précipité est introduit dans un bécher de 50 ml contenant 10 ml de la solution ammoniacale de tétracyanure de nickel. On chauffe en agitant jusqu'à dissolution complète du précipité. On ajoute deux gouttes de la solution de murexide et l'on titre au moyen d'une micro-burette, utilisant la solution 0,001 *M* de EDTA, jusqu'à ce que la solution vire du jaune au violet.

Pour obtenir Rb en μg on multiplie le nombre de ml de EDTA par 171 et pour Rb_2O par 187.

Résultats et conclusions

La méthode décrite donne des résultats très satisfaisants. Elle est plus rapide que la méthode gravimétrique en ce sens qu'elle évite tous les soins ennuyeux de la détermination pondérale. Nous avons fait une douzaine de dosages de rubidium en utilisant le méthode décrite et celle de la gravimétrie. Ces essais furent exécutés avec des échantillons

de lépidolite, de mica, de feldspath et de l'eau de sources. L'écart entre les deux méthodes ne dépassait pas 1%. Il convient de mentionner ici que pour certaines déterminations gravimétriques on a utilisé une à deux heures de plus que la méthode volumétrique.

Résumé

Une micro-méthode chélatométrique est décrite pour le rubidium. Le perchlorate est obtenu à l'état pur par le procédé classique et au lieu de sécher et peser le sel, il est réduit en chlorure. Le chlorure après dissolution dans l'eau est précipité par le nitrate d'argent. Le chlorure résultant est dissous dans une solution de tétracyanure de nickel et le nickel déplacé par les ions argent est titré avec une solution de EDTA. Il suffit de multiplier le nombre de ml de cette solution par un facteur pour obtenir Rb ou Rb_2O. Les résultats sont très satisfaisants et la méthode est plus commode que celle de la gravimétrie.

Zusammenfassung

Eine mikrochelatometrische Methode zur Bestimmung des Rubidiums wird angegeben. Dessen Perchlorat wird in bekannter Weise hergestellt. Statt dieses Salz zu trocknen und zu wägen, reduziert man es zu Chlorid. Dieses wird in Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt. Das erhaltene Silberchlorid wird in ammoniakalischer Nickelcyanidlösung gelöst und das vom Silber verdrängte Nickel mit ÄDTA-Lösung titriert. Die Anzahl Milliliter verbrauchter ÄDTA-Lösung ergeben mit dem entsprechenden Faktor multipliziert die Mengen Rb bzw. Rb_2O. Die Ergebnisse sind sehr befriedigend, das Verfahren bequemer als die gravimetrische Methode.

Summary

A chelatometric micromethod is described for rubidium. The perchlorate is obtained in pure condition by the classic procedure but instead of drying and weighing the salt it is reduced to chloride. The latter is dissolved in water and silver nitrate is added. The precipitate is dissolved in a solution of nickel tetracyanide and the nickel displaced by the silver is titrated with a solution of EDTA. Multiplying the ml of this solution by an appropriate factor gives the Rb or Rb_2O. The results are very satisfactory and the method is more convenient than the gravimetric procedure.

Bibliographie

[1] *C. Duval*, Inorganic Thermogravimetric Analysis. Amsterdam: Elsevier. 1953. p. 305.

[2] *A. de Sousa*, (sous presse).

[3] *H. Flaschka*, Mikrochem. **40**, 21 (1952).

[4] *H. Flaschka* et *F. Huditz*, Z. analyt. Chem. **137**, 104 (1952).

Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté des Sciences, Lisbonne

La micro-détermination du Lithium avec EDTA

Par

Arthur de Sousa*

(Reçu le 16 mai 1961)

Une des méthodes gravimétriques pour le lithium est celle sous forme de chlorure. Le sel est obtenu par le procédé classique, identique à celui pour le chlorure de sodium.

Etant donné les difficultés et les incertitudes[1] au cours de la déshydratation du sel suivie de sa pesée, l'auteur a recours à une méthode volumétrique qui est rapide et évite tous les soins spéciaux exigés par la gravimétrie, surtout pour les micro-dosages du lithium.

Le principe du procédé réside dans la précipitation du chlorure par le nitrate d'argent et le dosage de l'argent par voie chélatométrique[2], le lithium étant déterminé indirectement.

Le chlorure d'argent est dissous dans une solution ammoniacale de tétracyanure de nickel. Deux atomes d'argent en déplacent un de nickel qui est titré avec une solution de EDTA (sel di-sodique de l'acide éthylène-diamino-tétraacétique):

$$2\ Ag^+ + [Ni(CN)_4]^{2-} \rightarrow 2\ [Ag(CN)_2]^- + Ni^{2+}.$$

Puisque deux atomes d'argent en déplacent un de nickel, deux de lithium correspondent à un de nickel. Donc connaissant le nombre de ml de la solution de EDTA nécessaires pour complexer le nickel, il suffit de multiplier cette quantité par des facteurs pour obtenir respectivement Li et Li_2O.

Réactifs

Acide nitrique 1 : 1; solutions à 5% et 0,1% de nitrate d'argent; solution à 1% d'acide nitrique; solution 0,001 *M* de EDTA; solution aqueuse saturée de murexide; solution ammoniacale de tétracyanure de nickel 0,1 *M*, préparée par titrage précis d'une solution de sulfate de

* Adresse actuelle: Rua Rodrigo da Fonseca 190-3 E, Lisbonne I, Portugal.

nickel 0,1 *M* avec une solution de cyanure de potassium 1 *M*, après addition d'ammoniaque [le titrage est terminé lorsque l'indicateur (murexide) vire du jaune au violet].

Mode opératoire

Le chlorure de lithium pur, est dissout dans 5 ml d'eau bidistillée contenue dans un bécher de 20 ml. 2 gouttes d'acide nitrique sont ajoutées et 1,5 ml de nitrate d'argent à 5%. On place le bécher couvert par un verre de montre sur un bain-marie et on le laisse pendant une heure. On refroidit la solution et on filtre sur de l'asbeste, sur la laine de verre ou sur un micro-Gooch. On lave deux fois avec 1 ml de nitrate d'argent à 0,1% puis deux fois avec l'acide nitrique à 1%.

Le filtre avec le précipité est introduit dans un bécher de 50 ml contenant environ 10 ml de la solution ammoniacale de tétracyanure de nickel. On chauffe en agitant jusqu'à dissolution complète du précipité. On ajoute 2 gouttes de la solution de murexide et l'on titre au moyen d'une micro-burette, utilisant la solution 0,001 *M* de EDTA, jusqu'à ce que la solution vire du jaune au violet.

Pour obtenir Li en μg on multiplie le nombre de ml de EDTA par 14 et pour Li_2O par 30.

Résultats et observations

La méthode décrite donne des résultats très satisfaisants. Elle est beaucoup plus rapide et sûre que la méthode gravimétrique. Beaucoup de laboratoires industriels ne possèdent pas de micro-balance et des

Tableau I. Résultats obtenus avec la méthode

Li_2O μg pris	Li_2O μg trouvés	Différence μg	Différence %
10	9,8*	— 0,2	— 2,0
20	19,7*	— 0,3	— 1,5
30	29,4*	— 0,6	— 2,0
40	39,6**	— 0,4	— 1,0
50	49,8**	— 0,2	— 0,4
100	99,6	— 0,4	— 0,4
150	150,2	+ 0,2	+ 0,2
200	200,7	+ 0,7	+ 0,4
250	248,5	— 1,5	— 0,6
300	298,6	— 1,4	— 0,4
350	348,3	— 1,7	— 0,5
400	397,2	— 2,8	— 0,7
500	497,0	— 3,0	— 0,6

* Moyenne de trois essais.
** Moyenne de deux essais.

analystes spécialisés pour les manipulations micro-chimiques. Le procédé décrit résout cette difficulté. Nous avons fait une série d'expériences en partant d'une solution étalon de chlorure de lithium dont 1 ml correspond à 10,0 μg de Li_2O. Quelques résultats sont reproduits dans le tableau ci-dessus.

Résumé

Une méthode micro-chélatométrique est décrite pour la détermination du lithium. Le lithium est obtenu sous forme de chlorure par le procédé classique de la macro-analyse (séparation de KCl et NaCl de LiCl). Le sel est dissous dans l'eau et précipité ensuite par $AgNO_3$. Le chlorure d'argent est dissous dans une solution ammoniacale de tétracyanure de nickel et le nickel déplacé par l'argent est titré au moyen d'une solution de EDTA. Le lithium est obtenu indirectement en multipliant la quantité de la solution de EDTA par un facteur. La méthode est plus rapide, plus pratique que celle de la gravimétrie et donne des résultats très satisfaisants.

Zusammenfassung

Eine mikrochemische Methode zur Bestimmung des Lithiums wird angegeben. Das Lithium wird nach dem klassischen Verfahren der Makroanalyse (Abtrennung des KCl und NaCl von LiCl) in Chlorid übergeführt. Das Salz wird in Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt. Das Silberchlorid löst man in ammoniakalischer Nickelcyanidlösung und titriert das von Silber verdrängte Nickel mit ÄDTA. Das Volumen verbrauchter ÄDTA-Lösung entspricht der Menge Lithium. Das Verfahren ist rascher und praktischer als die gravimetrische Bestimmung und gibt sehr befriedigende Resultate.

Summary

A description is given of a microchelatometric method for determining lithium. The lithium is obtained as chloride by the classic procedure of macroanalysis (separation of KCl and NaCl from LiCl). The salt is taken up in water and then $AgNO_3$ is added. The silver chloride is dissolved in an ammoniacal solution of nickel tetracyanide and the nickel displaced by the silver is titrated with EDTA solution. The lithium is calculated indirectly by multiplying the volume of EDTA solution by a factor. The method is faster and more practical than the gravimetric procedure and the results are very satisfactory.

Bibliographie

[1] *C. Duval*, Inorganic Thermogravimetric Analysis. Amsterdam: Elsevier. 1953. p. 60.

[2] *H. Flaschka*, Mikrochem. **40**, 21 (1952); *H. Flaschka* et *F. Huditz*, Z. analyt. Chem. **137**, 104 (1952).

Aus der Bundesanstalt für Bodenforschung, Hannover

Tüpfelmethode auf Phosphat, angewandt in prähistorischer Forschung (als Feldmethode)

Von

H. Gundlach

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 31. Mai 1961)

Eine gute Tüpfelmethode auf Phosphat beschreibt *Feigl*[1]. Sie beruht auf der Umsetzung von Phosphat zu der bekannten Phosphormolybdänsäure und deren Reduktion mit Benzidin, wobei gleichzeitig zwei blaue Verbindungen (Oxydationsprodukt des Benzidins und Reduktionsprodukt der Molybdänsäure) gebildet werden. Die Erfassungsgrenze soll 1,25 μg P_2O_5 betragen.

Im Bereich prähistorischer Siedlungen macht sich die Siedlungsschicht durch einen übernormalen Phosphatgehalt bemerkbar *(Lorch*[2]*)*. Die Phosphatanreicherung bleibt auch über lange Zeiträume erhalten, da Phosphat im Boden und im Grundwasser kaum wandern kann. Bei p_H-Werten über 7 wird es als Calciumphosphat (Apatit), bei p_H-Werten unter 7 als Eisenphosphat (Vivianit) festgelegt.

Bei Bohrungen zur Feststellung der Ausdehnung prähistorischer Siedlungen sollte die Siedlungsschicht durch die Ermittlung des Phosphatgehaltes nachgewiesen werden, da es wenig wahrscheinlich ist, in Bohrquerschnitten von wenigen Quadratzentimetern jedesmal Funde (Scherben, Feuerstein usw.) zu machen.

Quantitative Bestimmungen an einem aufgegrabenen Torfprofil ergaben einen Gesamtphosphatgehalt von durchschnittlich 0,05% P_2O_5, wo keine Siedlungsspuren zu finden sind, und von etwa 1% und mehr (bis zu 11,82%) P_2O_5 im Siedlungshorizont.

Die Feiglsche Tüpfelmethode erwies sich als so empfindlich, daß geringe, aber siedlungsgeographisch uninteressante Erhöhungen des durchschnittlichen Phosphatgehaltes (auf zirka 0,10% P_2O_5) bereits einen deutlich positiven Nachweis ergaben, während die Nachweisgrenze

bei etwa 0,05% liegt (unter Geländebedingungen). Ferner erwies sich das Räuchern über Ammoniak als im Gelände zu umständlich. Daher wurde die Reduktion mit Ascorbinsäure (vgl. *Ammon* und *Hinsberg*[3]) versucht mit dem Erfolg, daß jetzt eine für den gewünschten Zweck geeignete Empfindlichkeit vorliegt. Diese Methode wurde als Feldmethode ausgearbeitet und inzwischen mit gutem Erfolg erprobt. Die Untersuchung einer Probe dauert 1 bis $1^1/_2$ Minuten.

Abb. 1. Stab mit Tropfflaschen und Filtrierpapier im Gelände

Geräte

Ein unten zugespitzter Stab, Länge etwa 1,50 m, der an dem Untersuchungsort in den Boden gestoßen wird und an dem die weiteren Geräte mit Werkzeugklammern befestigt sind (s. Abb. 1):

1. Kunststoff-Tropfflasche mit Ammoniummolybdatlösung (5 g Ammoniummolybdat in 100 ml kaltem Wasser lösen, nach Auflösen in 35 ml Salpetersäure, Dichte 1,2, eingießen).
2. Kunststoff-Tropfflasche mit Ascorbinsäurelösung (0,5%ig).
3. Paket Filtrierpapier (Rundfilter, Durchmesser 11 cm).

Ferner: Spatel, Taschenmesser oder dgl.

Ausführung

Man entnimmt der zu untersuchenden Stelle des erbohrten Profils etwa 50 mg Substanz (jeweils möglichst gleichgroße Substanzmengen!) mit dem Spatel oder der Taschenmesserspitze. Die Probe bringt man auf ein Blatt Filtrierpapier und fügt 2 Tropfen Ammoniummolybdatlösung (unmittelbar auf die Probe) zu. Nun läßt man eine halbe Minute einwirken. Dann fügt man 2 Tropfen Ascorbinsäurelösung hinzu. Nach etwa einer weiteren halben Minute zeigt sich in dem entstandenen Flüssigkeitsfleck eine Blaufärbung, deren Intensität dem Phosphatgehalt der Probe proportional ist. Die Abschätzung erfolgt etwa nach folgendem Schema (quantitativ bestimmte P_2O_5-Gehalte in Klammern):

— (negativ): keine Blaufärbung erkennbar ($< 0{,}08\%$ P_2O_5);
Sp (Spur): ganz geringe Blaufärbung, undeutlich neben der braunen Probe sichtbar (etwa 0,08 bis 0,15% P_2O_5);
+ (positiv): deutliche Blaufärbung an einzelnen Stellen auf dem Filtrierpapier (etwa 0,15 bis 0,4% P_2O_5);
++ (stark positiv): starke Blaufärbung, strahlenförmig von der Probe nach außen, entsprechend der Wanderung der Flüssigkeit im Papier (etwa 0,4 bis 0,8% P_2O_5);
+++ (sehr stark positiv): wie vorher, Blaufärbung noch etwas stärker (nach Zugabe der Ammoinummolybdatlösung zeigt sich eine deutliche Gelbfärbung, die nun nach und nach stark blau wird) ($> 0{,}8\%$ P_2O_5).

Bei Untersuchung kalkhaltiger Bodenproben wird die Ammoniummolybdatlösung mit 35 ml Salpetersäure, D = 1,4, hergestellt, da sonst die Säure zu rasch, das heißt vor dem Auflösen des Phosphats, neutralisiert wird.

Zusammenfassung

Die Tüpfelmethode nach *Feigl* auf Phosphat wurde durch die Einführung von Ascorbinsäure als Reduktionsmittel als Feldmethode modifiziert. Sie eignet sich entsprechend ihrer leichten und raschen Ausführbarkeit und Empfindlichkeit zur Untersuchung von Bohrprofilen auf die in prähistorischen Siedlungsschichten erhöhten Phosphatgehalte.

Summary

The spot test for phosphate developed by *Feigl* was modified by the use of ascorbic acid as the reducing agent; a field method results. In accord with the ease of conducting this test and its rapidity, and sensitivity, it has proved useful for the study of boring profiles with respect to their enhanced phosphate contents in prehistoric settlement strata.

Résumé

On a modifié la méthode à la touche de *Feigl* pour les phosphates sur le terrain, en employant l'acide ascorbique comme agent de réduction. En raison de son exécution facile et rapide et de sa sensibilité, elle convient à l'étude des profils de carottage pour les teneurs en phosphates élevées dans les couches de dépôts préhistoriques.

Literatur

[1] *F. Feigl*, Tüpfelanalyse, Bd. I. Frankfurt/Main: Akademische Verlagsges. 1960.

[2] *W. Lorch*, Naturwiss. **28**, 633 (1940).

[3] *R. Ammon* und *K. Hinsberg*, Z. physiol. Chem. **239**, 207 (1936).

Aus dem Institut für organische und pharmazeutische Chemie der Universität Innsbruck

Über abnormale Ergebnisse bei der O-Methylgruppenbestimmung in substituierten Trimethylammonium-pyrimidinchloriden

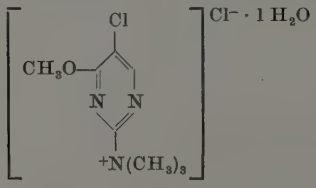
Von

Norbert Karpitschka

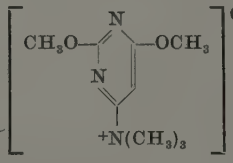
(Eingegangen am 26. Juni 1961)

Bei der quantitativen Bestimmung von O-Methylgruppen in Trimethylammonium-pyrimidinchloriden der nachstehenden Konstitution (I) und (II) wurden unerwartet hohe Methoxylwerte erhalten. Diese Resultate überraschten deshalb, weil *G. Goldschmiedt* aus dem Tetramethylammoniumjodid[1] beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure kein Jodmethyl abspalten konnte. Im Gegensatz hierzu muß aber angenommen werden, daß die kochende Jodwasserstoffsäure aus den hier untersuchten quartären Ammoniumverbindungen teilweise eine Methylgruppe herausspaltet. Bei quantitativen Untersuchungen an ähnlichen quartären Pyrimidinchloriden, die C-Methylgruppen enthalten (III) und (IV), wurde ebenfalls eine Abspaltung von Jodmethyl festgestellt.

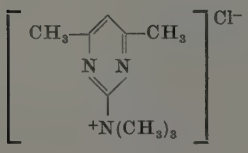
Die zur Analyse gelangten quartären Pyrimidinchloride besitzen folgende Struktur:



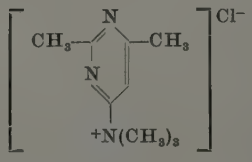
(I)



(II)



(III)



(IV)

Da die O-Methylgruppen enthaltenden Verbindungen unter normalen Reaktionsbedingungen zunächst einmal keine genauen Methoxylwerte lieferten, wurden parallel hierzu Chlorbestimmungen durchgeführt. Das ionogen vorliegende Chlor konnte aber nicht direkt in Anlehnung an die Methode von *G. Giesselmann* und *I. Hagedorn*[2] mit Silberperchlorat in Isopropanol und Dichlorfluoreszein als Indikator titriert werden. Es trat kein deutlicher Farbumschlag ein. Hingegen lieferte die Titration nach der Verbrennung im Schöniger-Kolben[3] normale Werte.

Es wurde angenommen, daß neben der CH_3O-Gruppe auch eine der drei $CH_3(N)$-Gruppen mit Jodwasserstoffsäure unter Jodmethylbildung in Reaktion tritt, und danach der Gesamtgehalt an reaktivem Methyl berechnet [in (I) z. B. = 2]. Die nach der Zeisel-Methode erhaltenen und auf Methyl berechneten Ergebnisse lagen in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer der kochenden Jodwasserstoffsäure (20 Minuten oder 1 Stunde) mit der Zeit ansteigend höher, ohne auch nach einstündiger Reaktion den erwarteten Wert zu geben. Die Abspaltung einer Methylgruppe aus der quartären Trimethylammoniumgruppierung erfolgt relativ langsam. Nach einstündiger Reaktionszeit wurden keineswegs für die Verbindungen (I) und (II) berechnete Werte für zwei bzw. drei Methylgruppen erhalten. Die Annahme der Abspaltung einer Methylgruppe aus der quartären Gruppe konnte durch die analytische Untersuchung der methoxylfreien Verbindungen (III) und (IV) gestützt werden. Die Reaktion nach *Zeisel* lieferte mit zunehmender Einwirkungsdauer steigende Werte, wobei auch nach einstündiger Reaktionszeit die für eine Methylgruppe berechneten Prozentzahlen noch nicht erreicht wurden.

Tabelle 1

Verbdg.	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	% Chlor		Anzahl der Methylgruppen	% Methyl		
		ber.	gef.		ber.	gef. Reaktionszeit 20 Min.	gef. Reaktionszeit 1 Std.
(I)	$C_8H_{15}O_2N_3Cl_2$ (256,16)	25,87 Gesamt Cl	26,05	2	11,74	7,54	10,20
(II)	$C_9H_{16}O_2N_3Cl$ (237,70)	15,18	15,38 15,24	3	19,30	15,02	17,12
(III)	$C_9H_{16}N_3Cl$ (201,70)	17,58	17,71 17,60	1	7,45	3,61	5,05
(IV)	$C_9H_{16}N_3Cl$ (201,70)	17,58	17,52 17,65	1	7,45	4,85	6,07

Diese Ergebnisse sollen einen weiteren Beitrag[4] zur Aufklärung von Schwierigkeiten leisten, die sich bei der Bestimmung von O-Methylgruppen bei ähnlichen quartären Ammoniumverbindungen (z. B. Naturstoffen) nach der sonst genauen und zufriedenstellenden Methode von *Zeisel* ergeben können.

Experimenteller Teil

Die O-Methylbestimmungen wurden in der Apparatur* nach *Vieböck* und *Klintz* nach der Zeisel-Pregl-Methode[5] durchgeführt und das ausgeschiedene Jod mit 0,05-n Natriumthiosulfatlösung titriert; der Faktor für die CH_3-Gruppe beträgt 0,1253.

Zusammenfassung

Bei der O-Methylbestimmung unter den normalen Reaktionsbedingungen nach *Zeisel* wurden bei quartären Trimethylammoniumpyrimidin-chloriden zu hohe Werte erhalten. Die kochende Jodwasserstoffsäure spaltet langsam eine Methylgruppe unter Bildung von Methyljodid ab.

Summary

Too high values are obtained for quaternary trimethylammonium pyrimidine chlorides in the O-methyl determination after *Zeisel* under the normal reaction conditions. The boiling hydriodic acid slowly splits off a methyl group with production of methyl iodide.

Résumé

On a obtenu des valeurs trop fortes pour les chlorures quaternaires de triméthylammoniumpyrimidine, dans le cas du dosage des groupes O-méthyles dans les conditions de réactions normales, suivant *Zeisel*. L'acide iodhydrique bouillant scinde lentement un groupement méthyle en donnant ensuite de l'iodure de méthyle.

Literatur

[1] *G. Goldschmiedt*, Mh. Chem. **27**, 849 (1906).
[2] *G. Giesselmann* und *I. Hagedorn*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 390.
[3] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 123.
[4] *H. Gysel*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 743.
[5] *F. Pregl*, Quantitative organische Mikroanalyse, 7. Aufl., neu bearbeitet von Dr. *H. Roth*. Wien: Springer-Verlag. 1958. S. 245ff.

* Bezugsquelle: P. Haack, Wien IX, Garnisongasse.

Department of Inorganic and Physical Chemistry, Indian Institute of Science, Bangalore, India

Spectrophotometric Determination of Copper with Piperidinium Piperidyl Dithioformate

By

C. G. Ramachandran Nair, V. R. Satyanarayana Rao, and A. R. Vasudeva Murthy

With 2 Figures

(Received May 1, 1961)

Piperidinium piperidyl dithioformate (piperidinium pentamethylene dithiocarbamate[1]), prepared by the reaction between piperidine and carbon bisulphide, is a colourless compound easily soluble in water. It forms a yellowish brown complex with copper in aqueous solution, which can be extracted with carbon tetrachloride to give a clear yellow brown solution. The sensitivity of the colour reaction is 0.02 p. p. m. for visual detection. At 434 nm, the region of maximum absorption, Beer's law is obeyed up to a concentration of 2.4 μg per ml of carbon tetrachloride. It should be possible to develop a spectrophotometric method for the determination of copper with this reagent, because it forms a definite compound. The colour of the complex is adversely influenced by light and it is more accurate to carry out the measurements in a dark room under red light. The details of the experimental procedure are given below.

Experimental

Apparatus

Absorption measurements were made with a Uvispek (Hilger & Watts) spectrophotometer. Matched silica cells of 1-cm light path were used.

Reagent

Piperidinium piperidyl dithioformate (hereafter abbreviated as PPDF) was prepared by the slow addition of a cooled solution (— 15° C) of 17 g

(0.2 moles) of distilled piperidine in 100 ml of petroleum ether (BP. 40–60° C) to a solution of 7.6 g (0.1 mole) of redistilled carbon bisulphide in 100 ml of petroleum ether with constant stirring[1]. The white precipitate formed was separated by filtration and thoroughly washed with petroleum ether. The white fluffy powder was dried by sucking dry air through it, and was preserved in a desiccator under vacuum. The melting point of the substance was found to be 160° C and it decomposed during melting. The sulphur content of the sample, determined by the Carius method, was found to be 26.16% (26.02% calculated). The carbon and nitrogen values found were 53.33% and 11.62% respectively [53.67% and 11.39% calculated for $(C_5H_{10})NH_2SC{-}N(C_5H_{10})$[1]]. The purity of the substance was quite

S

satisfactory for analytical purposes. A 0.10% solution of PPDF in water was employed.

Standard copper solution

A 0.01% solution of copper was prepared by dissolving 0.1964 g of copper sulphate pentahydrate (A. R. quality) in copper-free distilled water containing 2.5 ml of A. R. concentrated hydrochloric acid, and making up to 500 ml in a volumetric flask[2]. This stock solution was suitably diluted five times using 0.05 *N* hydrochloric acid. Such a solution contained 20 μg of copper per ml.

Other reagents

In order to obtain solutions of different hydrogen ion concentrations, potassium citrate and hydrochloric acid or ammonia were added in varying proportions. Solutions of other ions were prepared from A. R. quality salts. A. R. quality carbon tetrachloride was used for extraction of the copper-PPDF complex.

Procedure

An aliquot of copper solution (20 μg copper in 1 ml or any other convenient amount), 10 ml of 10% solution of potassium citrate and 2 ml of the PPDF reagent are added to a dry 250-ml separating funnel. The solution is diluted with distilled water to bring the volume exactly to 50 ml. The p_H of the solution is adjusted between 9 and 9.5 by the addition of a few drops of dilute ammonia solution. Ten ml of carbon tetrachloride are added from a burette and the mixture is shaken for 3 minutes. When the two liquids settle, the carbon tetrachloride layer is run into a dry bottle. The transmission measurement of the carbon

tetrachloride solution is made against a reagent blank. As already mentioned, all these operations are carried out in a dark room under red light, and the solutions are preserved in a dark desiccator. The absorption curves for the PPDF copper complex in carbon tetrachloride

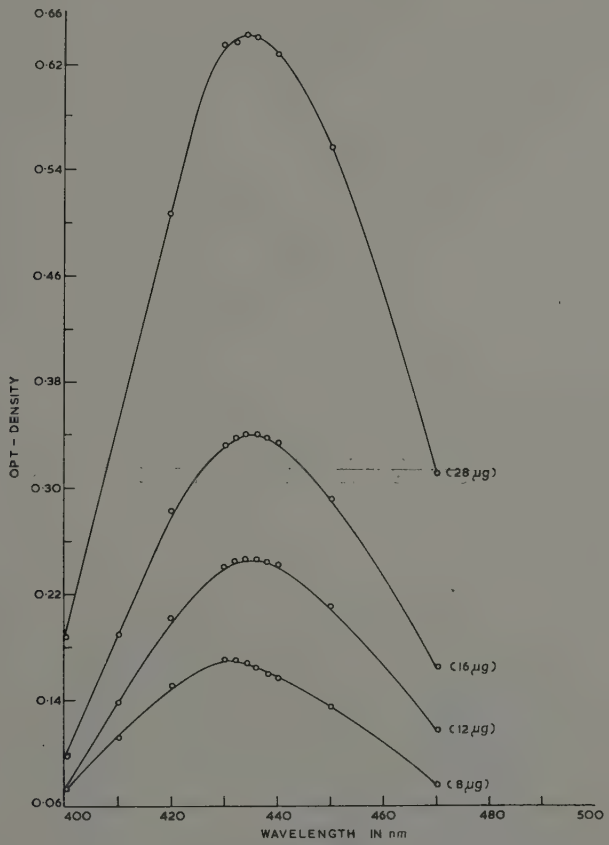


Fig. 1. Spectral Transmittancy Curves

at various concentrations of copper are given in Fig. 1. The copper PPDF complex shows maximum absorption at 434 nm. The complex solution in carbon tetrachloride is found to obey Beer's law up to a concentration of 2.4 μg of copper per ml of the solvent when transmission measurements are made at 434 nm, and the solution deviates from the

law at higher concentrations (Fig. 2). The specific extinction coefficient is found to be $2.13 \cdot 10^2$ and the molar extinction coefficient is $1.35 \cdot 10^4$ for the copper-PPDF complex.

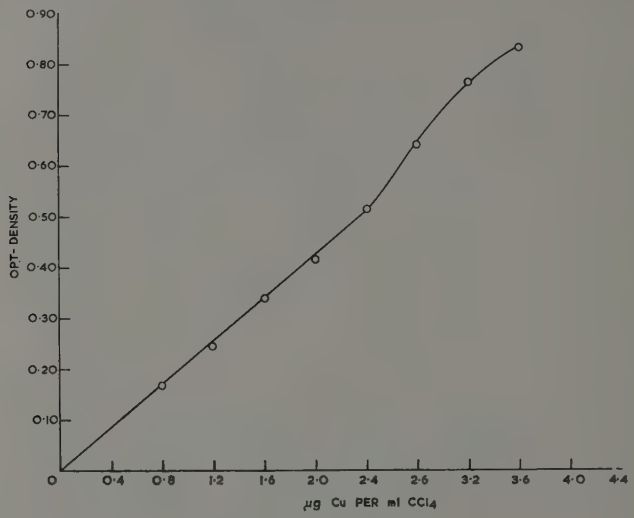


Fig. 2. *Beer*'s law Curve

Effect of p_H, concentration and time on extraction

A volume of 2 ml of 0.1% PPDF is quite adequate for complexing the entire copper present. This amount of the reagent corresponds to nearly 30–60 times the copper taken. It has been established (as described later) that two moles of the reagent are required for every g atom of copper to form the complex. This amount of the reagent did not affect transmission measurements. The same quantity of the reagent was employed for all the subsequent work.

The optical density of the carbon tetrachloride extract was found to be practically constant in the p_H range 7–10.5. A p_H of 9–9.5 was maintained in all the determinations by the addition of a few drops of ammonia solution[2].

The colour of the PPDF-copper complex is stable in the dark for a few hours. It slowly fades in diffused light and completely in direct sunlight. It is advisable to carry out all operations in the dark under red light.

It was observed that a single extraction of the copper-PPDF complex with 10 ml of carbon tetrachloride from 50 ml of aqueous medium carries over 96.1% of the original copper content. Further extraction of the solution with 10 ml of carbon tetrachloride recovers an additional 3.75% of the copper complex from the aqueous layer. Thus two successive extractions with carbon tetrachloride were adequate to effect practically complete extraction (more than 99.85%) of the copper-PPDF complex. Actually, such a complete extraction procedure is not necessary for a comparative method of analysis in which a standard curve is used as reference, if all the conditions (volumes of carbon tetrachloride and aqueous layers, time of shaking etc.) are kept constant.

The extraction of the complex by the organic solvent from aqueous medium was effected by shaking for 3 minutes. This time interval was found to be sufficient for maximum extraction, after making several trials from 1 to 5 minutes. A uniform vigorous shaking for 3 minutes was maintained in all determinations.

Effect of other ions

The colour reaction with PPDF is not specific for copper. The reactions of PPDF with a number of metal salts was qualitatively investigated by mixing equal volumes of a 0.05 *M* solution of metal salts with 1% PPDF solution. The results are given in Table I.

Table I. Reaction of PPDF with metal salts

Metal	Observation	Metal	Observation
Cu(II)	Dark brown precipitate	Zn	White precipitate
Ag	Yellow precipitate	Al	White gelatinous precipitate
Au(III)	Chocolate precipitate	Sn(IV)	Yellowish brown precipitate
Fe(III)	Dark brown precipitate	Pb	White precipitate
Fe(II)	Red brown precipitate	Sb	White precipitate
Co(II)	Dull green precipitate	Bi	Yellow precipitate
Ni(II)	Yellowish green precipitate	Hg(II)	Yellow white precipitate
Ti(IV)	Yellowish white precipitate	Hg(I)	White precipitate
Cr(III)	Pale blue gelatinous precipitate	UO_2	Orange brown precipitate
		Cd	White precipitate
Mn(II)	Flesh coloured precipitate	Sn(II)	White precipitate

The interferences of iron, cobalt, nickel, zinc and manganese were studied further. The metal PPDF complexes in all these cases were extractable by carbon tetrachloride and would therefore adversely affect the determination of copper. However, suitable masking agents could be used to overcome the interferences, when the foreign ions were

present in tolerable limits. The analytical results obtained under these experimental conditions are given in Table II.

Table II. Masking agents for interfering ions

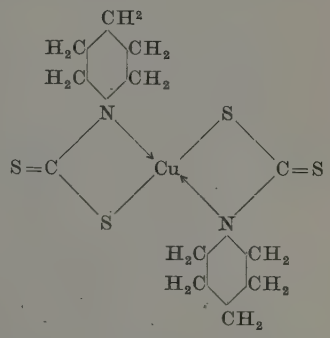
Foreign ion	Added as	Amount of foreign ion added (μg)	Masking agent added	Copper present (μg)	Copper found (μg)
Fe(III)	Sulphate	224	10 ml 10% citrate	20	19.4
Fe(III)	Sulphate	224	10 ml 10% pyrophosphate	20	21.6
Co(II)	Sulphate	583	2 ml 1% dimethyl-glyoxime	20	19.7
Ni(II)	Sulphate	238	2 ml 1% dimethyl-glyoxime	20	20.0
Mn(II)	Sulphate	548	10 ml 10% citrate	20	21.4
Mn(II)	Sulphate	548	10 ml 10% pyrophosphate	20	20.8
Zn(II)	Sulphate	616	10 ml 10% citrate at p_H 9	20	21.4
Zn(II)	Sulphate	616	10 ml 10% citrate at p_H 10.5	20	20.6
NO_3^-	Ammonium salt	656	Nil	20	21.3
NO_3^-	Ammonium salt	328	Nil	20	20.0
P as HPO_4^{2-}	Na_2HPO_4	823	Nil	20	19.4

Ferric iron and manganese(II) are masked by citrate and pyrophosphate respectively. Nickel and cobalt do not contribute to the colour of the carbon tetrachloride layer in the presence of dimethylglyoxime. In the case of cobalt addition of dimethylglyoxime imparts a reddish colour to the aqueous solution; the colour is not, however, extracted by carbon tetrachloride. The red precipitate of nickel dimethylglyoxime finds its way almost completely into the carbon tetrachloride; but the precipitate can be removed by filtration or centrifugation before extraction.

Composition of the complex

The composition of the yellowish brown complex, insoluble in water, could be very easily established by isolation of the complex and analysis. To a solution containing 3 g of copper sulphate (A. R.) in 50 ml of water was added a solution of 5 g of PPDF in 100 ml of water under the conditions specified earlier. The dark brown precipitate was allowed to settle, and was filtered and washed several times with distilled water until the washings were copper-free. The precipitate was then washed with ether, the ether was removed under vacuum, and the product kept in a desiccator under vacuum. The copper in the complex was determined iodometrically after oxidising it with bromine-nitric acid mixture. The

percentage of copper was found to be 16.27% as against 16.55% calculated on the basis that one g atom of copper is complexed with two moles of PPDF. The complex may be presumed to have the formula $(C_6H_{10}S_2N)_2Cu$, The complex is soluble in organic solvents like carbon tetrachloride, chloroform, benzene, amyl alcohol, etc. The solid is paramagnetic, indicating that copper is in the cupric state. Such a complex was prepared earlier by *Cambi* and *Coriselli*[3] who have assigned the above formula to it. The present observations confirm these earlier results.



PPDF behaves very similarly to sodium diethyldithiocarbamate[4–15]. *Harry*[16] has mentioned that PPDF could be used as a colorimetric reagent for copper, but had worked out no details. The present experimental results show that PPDF can easily be used as a reagent for the spectrophotometric determination of copper.

Acknowledgement

The authors wish to express their thanks to Prof. *M. R. A. Rao* for his interest in the work.

Summary

The reagent piperidinium piperidyl dithioformate forms with copper in aqueous solution a yellowish brown complex which can be extracted with carbon tetrachloride. The copper-PPDF complex in carbon tetrachloride solution has maximum absorption at 434 nm. A spectrophotometric method for determining copper has been developed as the reagent has been shown to form a definite complex.

Zusammenfassung

Piperidinium-Piperidyl-Dithioformiat (PPDF) bildet mit Kupfer in wäßriger Lösung einen gelbbraunen Komplex, der mit Tetrachlorkohlenstoff extrahierbar ist. Dieser Extrakt zeigt maximale Absorption bei 434 nm. Eine spektrophotometrische Methode zur Kupferbestimmung ließ sich auf Grundlage dieses Verhaltens entwickeln, da das Reagens eine definierte Komplexverbindung bildet.

Résumé

Le réactif pipéridyldithioformiate de pipéridinium forme avec le cuivre en solution aqueuse un complexe brun jaunâtre que l'on peut extraire par

le tétrachlorure de carbone. Le complexe cuivre-PDFP en solution dans le tétrachlorure de carbone présente un maximum d'absorption à 434 nm. On a développé une méthode spectrophométrique pour le dosage du cuivre après avoir montré que le réactif formait un complexe défini.

References

[1] *R. C. Elderfield*, Heterocyclic Compounds, Vol. I. New York: Wiley. 1950. p. 166.
[2] *E. B. Sandell*, Colorimetric Determination of Traces of Metals, 2nd Ed. New York: Interscience. 1950. pp. 303—310.
[3] *L. Cambi* and *C. Coriselli*, Gazz. chim. ital. **66**, 781 (1936).
[4] *T. Callan* and *J. A. R. Henderson*, Analyst **54**, 650 (1929).
[5] *L. A. Haddock* and *N. Evers*, Analyst **57**, 495 (1932).
[6] *T. P. Hoar*, Analyst **62**, 657 (1937).
[7] *F. Nydahl*, Z. analyt. Chem. **116**, 315 (1939).
[8] *F. Grendel*, Pharm. Weekbl. **67**, 913, 1050, 1345 (1930).
[9] *D. L. Drabkin* and *C. S. Waggoner*, J. Biol. Chem. **89**, 51 (1930).
[10] *D. L. Drabkin*, J. Assoc. Off. Agric. Chem. **22**, 320 (1939).
[11] *L. I. Butler* and *H. O. Allen*, J. Assoc. Off. Agric. Chem. **25**, 567 (1942).
[12] *E. J. Coulson*, J. Assoc. Off. Agric. Chem. **20**, 178 (1937).
[13] *H. Barnes*, Analyst **71**, 578 (1946).
[14] *W. D. McFarlane*, Biochem. J. **26**, 1022 (1932).
[15] *R. W. Thatcher*, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 4524 (1933).
[16] *R. G. Harry*, Analyst **56**, 736 (1931).

Research and Process Development Department, S. A. Iron and Steel Industrial Corp., Ltd., Box 450, Pretoria, South Africa

A Micro-Ebulliometer of the Menzies-Wright Type Using 0,3 ml of Solvent

By

G. W. Perold* and F. W. G. Schöning

With 1 Figure

(Received May 8, 1961)

Micro-ebulliometry developed from Pregl's introduction[1] of the Beckmann method on the small scale and the introduction of the Cottrell pump[2] with the Menzies-Wright differential thermometer[3] to a series of variants[4–9] of the Menzies-Wright apparatus. The smallest volume of solvent used was 3.5 ml[9].

The apparatus here described allows the use of 0.3 ml of solvent in the ebulliometric determination of molecular weight while retaining good precision and accuracy. The major innovations introduced concern the two-fold division of the heat source, and the positioning of the condensation zones.

The Division of the Heat Source

Stable and precise readings of the differential thermometer are possible only if overheating of the boiling solution as well as heat losses from the ebulliometric system are reduced to a minimum.

This was here achieved by heating the ebulliometric system externally close to its boiling point by the refluxing vapour of the same solvent as used in the determination. Ebullition of the solution and actuation of the Cottrell pump was obtained through a platinum hot point, heated indirectly by an electric radiant heater. A maximum pumping effect

* Present address: Department of Chemistry, University of South Africa, Box 392, Pretoria.

was obtained by operating the system in the region of film boiling[10] so as to attain greatest turbulence with minimal heat transfer from the hot point to the boiling system.

The Condensation Zones

In scaling down the size of the known forms of the Menzies-Wright apparatus through a series of trial models, a very disturbing effect was found to arise from condensation of vapour from the external boiler on the outer wall of the ebulliometric system. The arrangement which was finally attained practically eliminated this disturbance.

Apparatus and Method

The final form of the apparatus is shown in Fig. 1, all dimensions being given in mm.

Pure solvent is heated electrically in the outer jacket (*A*) under a reflux condenser (*B*) internally vented to the atmosphere (as shown sideways at *C*). Cooling water is run through this condenser jacket in the normal manner, the inlet being at the bottom and the outlet above. The ebulliometric solution (0.3 ml) is contained in the well (*D*) of the inner tube (*E*). It is heated by means of the protruding tip of the platinum wire (*F*, ca. 1 mm diameter) which is in turn heated by radiation from the spiral electric element contained in a quartz holder (*G*) which is held by springs in the reversed well around the wire (*F*). Glass beads on the heating wire (*F*) prevent direct contact with the spiral heater.

The differential thermometer (*H*) is blown in Pyrex glass from a capillary (0.9 mm internal and 2.9 mm external diameter) and is sealed to the Cottrell pump (*J*, shown in perspective at *K*) which fits snugly in the boiling well (*D*) and is fashioned from thin-walled tubing (3.5 mm internal and 4.2 mm external diameter). The small size of this differential thermometer reduces its heat capacity to a favourably low level.

Condensation of the ebulliometric solvent takes place in the condenser (*L*). A satisfactory temperature gradient is obtained by passing the cooling water both in and out at the very top of this condenser (see Fig. 1). This prevents an unfavourable pattern of condensation of the heating solvent vapour on the inner tube (*E*), while retaining entirely satisfactory condensation of the ebulliometric solvent in the inner tube (*E*).

When using benzene, the solvent in both jacket and inner tube is dried by azeotropic distillation with the condensers empty, the amount of solvent in well (*D*) being then also reduced to 0.3 ml. Cooling water is then run through both condensers. The differential thermometer-Cottrell pump combination (*HJ*) is positioned in well (*D*) without touching the bottom, and an unweighed pellet of ca. 0.5 mg of a suitable pure

compound is added in order to stabilize the boiling point. The top of condenser (*L*) is then closed with a split cork. The current energizing the radiant heater in *G* is regulated to a low value so as to ensure a stable reading of the differential thermometer (*H*), read on a cathetometer.

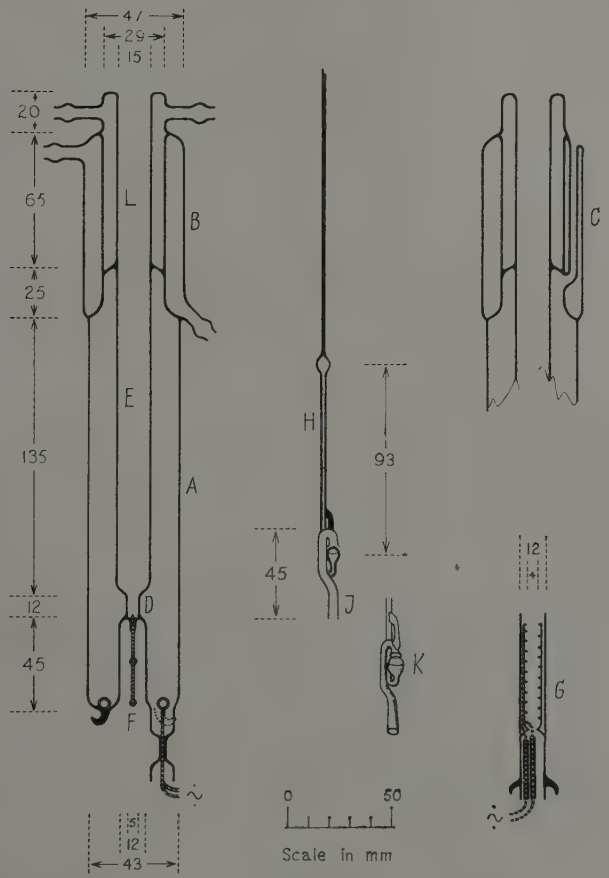


Fig. 1

After the addition of a weighed pellet (1–3 mg) of sample, the second reading is taken. Stable readings are obtained within a few minutes after each addition. The available length of the differential thermometer

allows up to four determinations per 0.3 ml of fresh solvent. Only the upper meniscus is read, but appropriate corrections for the movement of the lower meniscus[11] are applied. In determinations of molecular weight, the comparative method using an internal standard[12] is employed. Both water and benzene differential thermometers give equally good results with this apparatus.

The method was finally tested on the following series of compounds (molecular weight, number of determinations): phenanthrene (178.2, 2), benzil (210.2, 4), octadecanol (270.5, 1), 6-bromonaphthol-2-benzoate (327.2, 1), 2,4,6-tribromoaniline (374.8, 8).

The Standard Deviation calculated from this series of results was 1.4% of the theory.

Acknowledgement

Thanks are due to Mr. *J. M. C. van Staden* for glass-blowing, to Dr. *E. L. Anderson* for executing the drawing, and to the Manager of this Department, Dr. *T. J. W. Jorden*, for permission to publish this contribution.

Summary

A Menzies-Wright ebulliometric apparatus has been developed for the determination of molecular weights using 0.3 ml of solvent. This allows such determinations to be carried out with good precision and accuracy (deviations of less than 2%) on samples of 1–3 mg.

Zusammenfassung

Ein Menzies-Wright Ebulliometer zur Bestimmung des Molekulargewichts wurde entwickelt, wobei nur 0,3 ml Lösungsmittel verwendet werden. Bestimmungen mit guter Präzision und Genauigkeit (Abweichungen weniger als 2%) können mit Proben von 1 bis 3 mg ausgeführt werden.

Résumé

On a réalisé un appareil ébulliométrique Menzies-Wright pour la détermination des poids moléculaires avec 0,3 ml de solvant. Ces déterminations peuvent ainsi être effectuées avec une précision et une exactitude satisfaisantes (écarts inférieurs à 2%) sur des échantillons de 1 à 3 mg.

References

[1] *F. Pregl*, Quantitative organische Mikroanalyse, 4th Ed., neubearbeitet von Dr. *H. Roth*. Wien: Springer-Verlag. 1935. p. 277.

[2] *F. G. Cottrell*, J. Amer. Chem. Soc. **41**, 721 (1919).

[3] *A. W. C. Menzies*, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 2309 (1921); *A. W. C. Menzies* and *S. L. Wright*, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 2314 (1921).

[4] *J. H. C. Smith* and *H. W. Milner*, Mikrochem. **9**, 117 (1931).

[5] *A. F. Colson*, Analyst **57**, 757 (1932).
[6] *A. F. Colson*, Analyst **71**, 322 (1946).
[7] *D. Ketchum*, Analyt. Chemistry **19**, 504 (1947).
[8] *A. F. Colson*, Analyst **80**, 690 (1955).
[9] *A. F. Colson*, Analyst **83**, 169 (1958).
[10] *S. Nukiyama*, J. Soc. Mech. Eng. (Japan) **37**, 367, 553 (1934); *D. W. Westwater*, Science News **34**, 35 (1954); *R. C. L. Bosworth*, Rev. Pure Appl. Chem. (Australia) **9**, 213 (1959).
[11] *M. Sobotka*, Mikrochem. **32**, 78 (1944).
[12] *J. V. Kennedy*, *R. J. Fries*, *L. J. Sullivan*, and *C. B. Willingham*, Analyt. Chemistry **31**, 1884 (1959).

Zentralforschungsinstitut der Lebensmittelindustrie, Vitamin-Abteilung, Prag

Polarographische Bestimmung des Pyridoxols in pharmazeutischen Präparaten

Von

Osvald Manoušek und Petra Kočová

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Juni 1961)

Pyridoxol (3-Hydroxy-4,5-dioxymethyl-2-methylpyridin) wird in pharmazeutischen Präparaten überwiegend mit spektrophotometrischen Verfahren bestimmt. Die meisten davon beruhen auf Reaktionen, die bei Stoffen mit phenolischem Charakter mit dem nichtsubstituierten Wasserstoff in para-Stellung verlaufen. Aus der Reihe dieser Methoden sind z. B. die Reaktionen des Pyridoxols mit diazotierter Sulfanilsäure[1–4], mit diazotiertem p-Aminoacetophenon[5] und mit diazotiertem p-Nitranilin[6] zu nennen. Eines der meistgebrauchten Verfahren beruht jedoch auf der Reaktion des Pyridoxols mit 2,6-Dichlorchinonchlorimid, wovon mehrere Modifikationen beschrieben wurden[7–14]. Es wird zur spezifischen Bestimmung des Pyridoxols neben Pyridoxal, Pyridoxamin und phenolischen Substanzen verwendet. Dem Verfahren liegt die Bildung des starken Borsäurekomplexes des Pyridoxols in schwach alkalischem Milieu zugrunde[12,13]. Dieser Komplex reagiert nicht mit dem 2,6-Dichlorchinonchlorimid. Der Unterschied zwischen der Extinktion der blau gefärbten, das Gemisch von Pyridoxol, Pyridoxal, Pyridoxamin und phenolischen Substanzen enthaltenden Lösung (die mit 2,6-Dichlorchinonchlorimid reagieren) vor und nach der Borsäurezugabe entspricht der Pyridoxolmenge. In letzter Zeit wurde auf Grund polarographischer Messungen erwiesen, daß auch das Pyridoxal (Pyridoxal-5-phosphat) teilweise der Reaktion mit Borsäure unterliegt[15]. Eine neuere photometrische Methode zur Pyridoxolbestimmung, die auf der Reaktion des Pyridoxols mit p-Phenylendiamin in oxydierendem Milieu beruht, wurde von *Hrdý* und *Urbánková*[16] beschrieben. Der dabei entstehende Indophenolfarbstoff wird mit Benzol ausgeschüttelt und seine Absorption bei 605 nm gemessen.

Außerdem kann man Pyridoxol auch mit Hilfe seines charakteristischen Absorptionsspektrums im UV-Gebiet bestimmen[17]. Neben den spektrophotometrischen Methoden steht auch eine Titrationsmethode zur Bestimmung des Pyridoxols in Gebrauch, die auf der Bromierung des Pyridoxols beruht[18,19]. Die Empfindlichkeit dieser Methode ist verhältnismäßig gering[16], und sie wird durch Stoffe gestört, die gleichfalls der Bromierung unterliegen.

Eine polarographische Methode zur Kontrolle des Pyridoxolgehalts in pharmazeutischen Präparaten wurde bisher noch nicht ausgearbeitet. Die von *Lingane* und *Davis*[20] beschriebenen polarographischen Stufen des Pyridoxols im Medium von Tetraalkylammoniumsalzen wurden praktisch nicht ausgenutzt. Diese Methode erfordert eine exakte Neutralisation des Pyridoxol-hydrochlorids durch die Tetraalkylammoniumbase und ausreichende Reinheit der verwendeten Chemikalien. Die erheblich negativen Stufen des Pyridoxols im Tetraalkylammoniumsalz-Medium werden oft von Störungen begleitet und liefern keine guten Ergebnisse. Auch läßt sich die Neutralisation des Pyridoxol-hydrochlorids nicht immer mit hinreichender Genauigkeit ausführen und die polarographischen Stufen sind oft nicht reproduzierbar. Diese Schwierigkeiten waren wahrscheinlich der Grund dafür, daß den spektrophotometrischen Methoden und dem Titrationsverfahren vor der polarographischen Methode der Vorzug gegeben wurde.

Beim polarographischen Studium der einzelnen Derivate des Pyridoxins[15] wurde bewiesen, daß Pyridoxol im Milieu von Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffern in einer zweielektronigen Stufe reduziert wird. Die polarographische Stufe ist in den genannten Puffern im Bereich von p_H 8,5 bis p_H 10,2 registrierbar, wie aus Abb. 1 ersichtlich ist. Die Halbstufenpotentiale der Pyridoxolstufen in Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffern sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Stufe des Pyridoxols hat diffusionsbedingten Charakter, wie aus der linearen Abhängigkeit der Höhe der polarographischen Stufe von der Quadratwurzel aus der Höhe der Quecksilbersäule hervorgeht. Der Wert des Grenzstromes des Pyridoxols ist seiner Konzentration in der polarographierten Lösung direkt proportional, wie aus dem Eichpolarogramm in Abb. 2 zu ersehen ist. In Gegenwart von Borsäure sinkt die Höhe der Pyridoxolstufe und wird schlecht meßbar, wahrscheinlich infolge von Komplexbildung[12].

Tabelle 1. Halbstufenpotentiale der Pyridoxolstufen in Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffern gegen die gesättigte Kalomelelektrode gemessen

p_H	$E_{\frac{1}{2}}$ (V)
8,69	1,695
8,95	1,720
9,34	1,735
9,80	1,750
10,14	1,785

Die Bildung der polarographischen Stufe des Pyridoxols kann der Hydrogenolyse der aktivierten CH_2OH-Gruppe in Stellung *4* zugeschrieben werden. Für diese Annahme spricht die beim Pyridoxamin[15] nachgewiesene Elektroreduktion der CH_2NH_2-Gruppe in Stellung *4*.

Zur Analyse pharmazeutischer Präparate sind die Pyridoxolstufen in 0,1-m Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer vom p_H 8,6 bis 8,7 am besten geeignet, falls man Lösungen von 1 bis $9 \cdot 10^{-4}$-m Konzentration analysiert. Die Anwesenheit von Nicotinsäure-amid und anderer Begleitstoffe in den Präparaten stören die Pyridoxolbestimmung nicht.

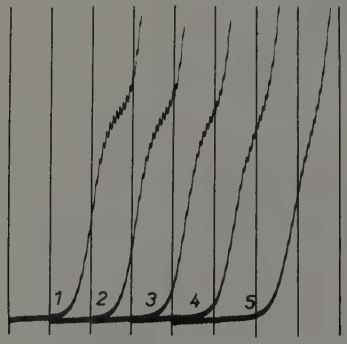


Abb. 1. Stufen des Pyridoxols in 0,1-m Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffern
Konzentration des Pyridoxols $= 5 \cdot 10^{-4}$-m; p_H: Stufe *1* 8,69; *2* 8,96; *3* 9,37; *4* 9,77; *5* 10,23. 158 mV/Absz., Mercurosulfat-Elektrode, der volle Ausschlag (über das ganze Polarogramm) entspricht 5,74 μA

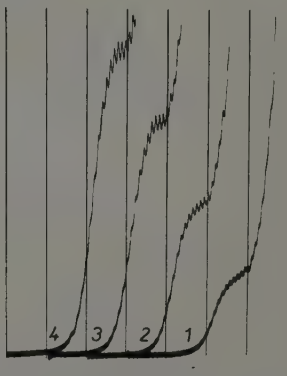


Abb. 2. Abhängigkeit der Höhe der polarographischen Stufe von der Pyridoxolkonzentration in der Lösung
0,1-m Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer p_H 8,7; Konzentration des Pyridoxols: *1* 2,5; *2* 5,0; *3* 7,5; *4* $9,5 \cdot 10^{-4}$-m. 158 mV/Absz., Mercurosulfat-Elektrode, der volle Ausschlag (über das ganze Polarogramm) entspricht 4,06 μA

In Veronalpuffern bildet Pyridoxol eine polarographische Stufe in dem gleichen p_H-Gebiet wie in den Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffern, die mit zunehmendem p_H-Wert des Mediums sinkt. Etwa bei p_H 8,5 in 0,1-m Veronalpuffer ist die Höhe des Grenzstromes des Pyridoxols praktisch doppelt so groß wie die Höhe des Grenzstromes im Milieu von 0,1-m Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer gleichen p_H-Wertes. Aus der Abhängigkeit der Höhe der Pyridoxolstufe von der Höhe der Quecksilbersäule, die in Abb. 3 dargestellt ist, kann auf eine katalytische Erscheinung geschlossen werden[21]. Durch einen Vergleich der Pyridoxolstufen mit den Stufen des 3-Hydroxy-5-oxymethyl-4-methoxymethyl-2-methylpyridins[15] (Zwischenprodukt der Pyridoxolsynthese) wurde erwiesen, daß die Pyridoxolstufe in den Veronalpuffern von zwei Stufen mit wenig

verschiedenem Halbstufenpotential gebildet ist. Die positivere Stufe entspricht der Reduktion des Pyridoxols ähnlich wie im Milieu der Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer, die negativere Stufe ist eine katalytische Welle, deren Höhe mit sinkendem p_H-Wert des Veronalpuffers fällt. Der Katalysator ist höchstwahrscheinlich das Reduktionsprodukt des Pyridoxols.

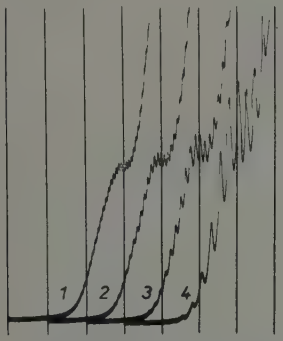


Abb. 3. Abhängigkeit der Höhe der Pyridoxolstufe von der Höhe des Quecksilberreservoirs in 0,1-m Veronalpuffer p_H 8,7
Konzentration des Pyridoxols = $5 \cdot 10^{-4}$-m; h = *1* 80 cm, *2* 60 cm, *3* 40 cm, *4* 20 cm. 156 mV/Absz., Mercurosulfat-Elektrode, der volle Ausschlag (über das ganze Polarogramm) entspricht 11,35 μA

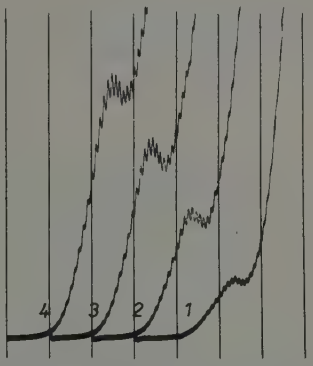


Abb. 4. Abhängigkeit der Höhe der polarographischen Stufe von der Pyridoxolkonzentration in Veronalpufferlösung p_H 8,31
Konzentration des Pyridoxols = Stufe *1* 1,25, *2* 2,50, *3* 3,75, *4* $5{,}00 \cdot 10^{-4}$-m
156 mV/Absz., Mercurosulfat-Elektrode, der volle Ausschlag (über das ganze Polarogramm) entspricht 11,35 μA

Die Reduktion des 3-Hydroxy-5-oxymethyl-4-methoxymethyl-2-methylpyridins verläuft an der Quecksilbertropfelektrode im Milieu von Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffern ähnlich wie die des Pyridoxols, aber bei etwas positiveren Potentialen[15]. In Veronalpufferlösungen kann man sowohl die Reduktionsstufe als auch die katalytische Stufe des 3-Hydroxy-5-oxymethyl-4-methoxymethyl-2-methylpyridins gut nebeneinander registrieren.

Die Abhängigkeit der Höhe der Pyridoxolstufe in 0,1-m Veronalpuffer (p_H 8,3) von der Pyridoxolkonzentration in der Lösung ist aus Abb. 4 ersichtlich. Diese Stufen eignen sich ebenfalls zur Analyse von Pyridoxollösungen, die keine katalytisch wirksamen Stoffe enthalten.

Ähnlich wie die Pyridoxolstufen sind auch die polarographischen Stufen des 3-Hydroxy-5-oxymethyl-4-methoxymethyl-2-methylpyridins im Milieu von Ammoniak-Ammoniumchlorid- und Veronal-Puffern zur Analyse brauchbar. Für diesen Stoff, der ein Zwischenprodukt bei der Pyridoxolsynthese ist, lagen bisher noch keine analytischen Methoden vor.

Experimenteller Teil

Apparatur

Die polarographischen Kurven wurden mit dem Polarographen des Systems Heyrovský, Type V 301, Erzeugungsjahr 1947, sowie mit dem vom Institut für Gerätebau der Deutschen Akademie der Wissenschaften, DDR, erzeugten Polarographenmodell 56, Type 3, registriert. Als Elektrolysengefäß diente ein Kalousek-Gefäß mit getrennter Mercurosulfat-Elektrode. Die benutzte Kapillare hatte eine Tropfzeit von $t = 3{,}4$ Sekunden und eine Ausflußgeschwindigkeit von 2,6 mg/sek.

Lösungen

Zur Herstellung der wäßrigen Standard-Vorratslösungen des Pyridoxols von $1 \cdot 10^{-3}$-m Konzentration wurde das besonders reine Präparat „Pyridoxolum hydrochloricum" der Firma Farmakon n. p., Olomouc, benutzt. (Das Präparat des 3-Hydroxy-5-oxymethyl-4-methoxymethyl-2-methylpyridins war ebenfalls ein Erzeugnis der genannten Firma.) Diese Lösung wurde für die Standardzugaben und zur Konstruktion der Eichkurve bei der Analyse von Injektionslösungen und Tabletten verwendet. Die Vorratslösungen der Ammoniak-Ammoniumchlorid- und der Veronal-Puffer wurden aus analysenreinen Chemikalien in 0,20-m Konzentration bereitet. Der p_H-Wert der Puffer wurde auf 0,02 genau mit dem Kompensations-p_H-meter „Metrohm", Type E 148-c, unter Verwendung der hochohmigen Elektrode Type H gemessen.

Arbeitsvorgang

Bei der Analyse von Injektionspräparaten und Tabletten mit Hilfe der polarographischen Methode wurden 1 ml des Ampulleninhalts (0,05 g Pyridoxol) oder 2 Tabletten (0,04 g Pyridoxol) in einem 250-ml-Meßkolben in Wasser aufgelöst und hierauf zur Marke ergänzt. Bei der Analyse von Tabletten wurde die Lösung filtriert, um den Füllstoff zu beseitigen. Die Vorratslösung für die polarographische Bestimmung war bei der Analyse von Injektionspräparaten etwa $1 \cdot 10^{-3}$-m und bei der Analyse von Tabletten etwa $8 \cdot 10^{-4}$-m.

In das polarographische Gefäß wurden 5 ml dieser Vorratslösungen und 5 ml des 0,2-m Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffers (p_H 8,7) pipettiert. Nach dem Durchgasen der Lösung mit einem Stickstoffstrom wurden die polarographischen Stufen registriert, deren Höhen mit der Höhe der Stufe der Standard-Pyridoxollösung im gleichen Milieu verglichen wurden. Zur Analyse wurde auch die Methode der Eichkurve herangezogen.

Fanden die katalytischen Pyridoxolstufen im Veronalpuffer p_H 8,3 zur Analyse Verwendung, so wurde bei der Probevorbereitung der gleiche

Vorgang eingehalten wie im vorangehenden Fall. Mit Rücksicht auf die beträchtlich höheren Grenzströme des Pyridoxols in diesem Milieu wurde mit geringerer Galvanometerempfindlichkeit gearbeitet.

Mit dem beschriebenen Verfahren wurden die Injektionspräparate und Tabletten „Pyridoxin-Spofa" analysiert, Erzeugnisse der Firma Léčiva n. p., Prag.

Ein ähnlicher Arbeitsvorgang wie bei der polarographischen Bestimmung des Pyridoxols wurde auch zur Analyse von Lösungen des 3-Hydroxy-5-oxymethyl-4-methoxymethyl-2-methylpyridins verwendet.

Diskussion

Während die von *Lingane* und *Davis*[20] beschriebenen polarographischen Pyridoxolstufen praktisch nicht zur polarographischen Analyse verwendbar sind, eignen sich die Reduktionsstufen des Pyridoxols im Milieu von Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffern gut zur Analyse pharmazeutischer Präparate. Ähnlich können zu diesem Zweck auch die katalytischen Stufen des Pyridoxols im Milieu von Veronalpuffern ausgenützt werden. Die neue polarographische Methode macht es möglich, Pyridoxollösungen von 1 bis $9 \cdot 10^{-4}$-m Konzentration zu analysieren, bei der Registration der katalytischen Stufen in Veronalpuffermilieu ist die Empfindlichkeit noch größer. Ein Vergleich der neuen polarographischen Methode mit den spektrophotometrischen Verfahren zeigt, daß die polarographische Methode allen bisher bekannten Methoden vor allem wegen ihrer Einfachheit und Schnelligkeit überlegen ist. Zieht man beispielsweise die Ungenauigkeiten der photometrischen Verfahren in Betracht, die oft durch die Unbeständigkeit der Färbung der zu messenden Lösung und durch die Interferenz anderer das Pyridoxol begleitender Stoffe verursacht sind, so treten weitere Vorteile der polarographischen Methode zutage. Die neue Methode ist nicht nur zur Analyse pharmazeutischer Präparate (Lösungen und Tabletten), sondern auch zur Kontrollanalyse bei der Erzeugung des Pyridoxols verwendbar. Die Genauigkeit der polarographischen Pyridoxolbestimmung ist ähnlich wie bei den übrigen polarographischen Methoden, nämlich 2 bis 3%. Handelt es sich um besonders exakte Bestimmungen, so kann die Ableitungsschaltung nach *Vogel* und *Říha* benutzt werden. Ähnlich arbeitet man bei der Bestimmung von Pyridoxol neben Nicotinsäureamid. In analoger Weise kann man Lösungen von 3-Hydroxy-5-oxymethyl-4-methoxymethyl-2-methylpyridin analysieren, was sich gut zur Reinheitskontrolle dieses Zwischenproduktes der Pyridoxolsynthese auswerten läßt. An der Untersuchung der weiteren analytischen Verwendungsmöglichkeiten der polarographischen Pyridoxolstufen wird gearbeitet und die Ergebnisse sollen an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Herrn Dr. *P. Zuman* danken wir für Ratschläge bei der Abfassung dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Es wird eine neue polarographische Methode zur direkten Bestimmung des Pyridoxols in Injektionspräparaten und Tabletten beschrieben. Die ausgearbeitete Methode beruht auf der polarographischen Reduktion des Pyridoxolmoleküls im Milieu von Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffern und weiter auf der Bildung einer katalytischen Stufe des Pyridoxols in Veronalpuffern. Die polarographische Methode ist rascher und in manchen Fällen genauer und empfindlicher als die bisher in Gebrauch stehenden Methoden. Die Anwesenheit der in den Präparaten laufend vorkommenden Begleitstoffe des Pyridoxols stört nicht die polarographische Bestimmung. Die Methode kann auch zur Bestimmung des 3-Hydroxy-4-methoxymethyl-5-oxymethyl-2-methylpyridins benutzt werden, das ein Zwischenprodukt bei der Pyridoxolerzeugung ist.

Summary

A new polarographic method is described for the direct determination of pyridoxol in injection preparations and tablets. This method is based on the polarographic reduction of the pyridoxol in ammonia-ammonium chloride buffer medium and also on the formation of a catalytic stage of the pyridoxol in veronal buffers. The polarographic method is faster and in many cases more accurate and more sensitive than the methods now in use. The presence of the materials which always accompany the pyridoxol in the preparations does not interfere with the polarographic determination. The method can likewise be used for determining 3-hydroxy-4-methoxymethyl-5-oxymethyl-2-methylpyridine, which is an intermediate product in the manufacture of pyridoxol.

Résumé

On décrit une nouvelle méthode polarographique pour le dosage direct du pyridoxol dans les préparations pour injections et dans les comprimés. La méthode élaborée repose sur la réduction polarographique de la molécule de pyridoxol dans le milieu tampon ammoniaque-chlorure d'ammonium, et, en outre, sur la formation d'une phase catalytique du pyridoxol dans les tampons au véronal. La méthode polarographique est plus rapide et dans de nombreux cas plus exacte et plus sensible que les méthodes utilisées jusqu'ici. La présence d'impuretés existant couramment dans les préparations à côté du pyridoxol ne gêne pas le dosage polarographique. On peut aussi utiliser la méthode pour le dosage de l'hydroxy-3 méthoxyméthyl-4 oxyméthyl-5 méthyl-2 pyridine, substance intermédiaire dans la préparation du pyridoxol.

Literatur

[1] *M. Swaminathan*, Nature **145**, 780 (1940).
[2] *M. Swaminathan*, Indian J. Med. Research **28**, 427 (1940).
[3] *M. Swaminathan*, Indian J. Med. Research **29**, 561 (1941).

[4] *A. F. Bina, J. M. Thomas* und *E. B. Brown*, J. Biol. Chem. **148**, 111 (1943).
[5] *E. B. Brown, A. F. Bina* und *J. M. Thomas*, J. Biol. Chem. **158**, 455 (1945).
[6] *L. Nassi*, Boll. soc. Ital. biol. sper. **16**, 690 (1941).
[7] *E. T. Stiller, J. C. Keresztesy* und *J. R. Stevens*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 1257 (1938).
[8] *J. V. Scudi*, Proc. Soc. Exper. Biol. Med. **43**, 118 (1940).
[9] *J. V. Scudi, K. Unna* und *W. Antopol*, J. Biol. Chem. **135**, 371 (1940).
[10] *J. V. Scudi, W. A. Bastedo* und *T. J. Webb*, J. Biol. Chem. **136**, 399 (1940).
[11] *J. V. Scudi*, J. Biol. Chem. **139**, 707 (1941).
[12] *M. Hochberg, D. Melnick* und *B. L. Oser*, J. Biol. Chem. **155**, 109 (1944).
[13] *M. Hochberg, D. Melnick* und *B. L. Oser*, J. Biol. Chem. **155**, 119 (1944).
[14] *J. P. Sweeney* und *W. L. Hall*, J. Assoc. Offic. Agric. Chemists **38**, 697 (1955).
[15] *O. Manoušek* und *P. Zuman*, Coll. Czechoslov. Chemic. Commun. (im Druck).
[16] *O. Hrdý* und *L. Urbánková*, Českoslov. farm. **6**, 510 (1957).
[17] *E. Knobloch*, Fyzikálně chemické metody stanovení vitaminů. Prag: Československá akademie věd. 1956. S. 248.
[18] *L. Szabolcs*, Magyar Kémiai Folyoirat **59**, 218 (1953).
[19] Vorschlag für eine Arzneimittelvorschrift. Českoslov. farm. **6**, 180 (1957).
[20] *J. J. Lingane* und *O. L. Davis*, J. Biol. Chem. **137**, 567 (1941).
[21] *E. Knobloch*, Coll. Czechoslov. Chemic. Commun. **12**, 407 (1947).

Laboratoire de Recherches Microanalytiques de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre Curie, Paris 5e

Sur une réaction dans l'état solide entre le pentoxyde d'Antimoine et le mélange oxyde-nitrate de Fer-III

Par

Mme **M. Viltange**

(Reçu le 12 juin 1961)

En 1905, *Vortmann* et *Metzl*[1] proposèrent une bonne méthode de dosage de l'antimoine. Ils précipitaient d'abord cet élément à l'état de sulfure trivalent, Sb_2S_3, et le filtraient sur papier. Ensuite, ils déposaient le papier dans un creuset et l'enrobaient d'un mélange d'une partie de nitrate ferrique et de trois parties d'oxyde ferrique. Après l'avoir chauffé d'abord modérément, ils le calcinaient et obtenaient un mélange d'oxyde ferrique de poids calculable et d'oxyde d'antimoine pentavalent, Sb_2O_5.

Depuis, *Morandat* et *Duval*[2], ont enregistré la variation de poids de ces mélanges en fonction de l'élévation de la température sur des thermobalances de *Chévenard*. Ils ont montré qu'«ils étaient stables jusque vers 950° et même au-delà, tandis que, chauffé seul, l'anhydride antimonique se dissociait vers 430°». De notre côté, dans un travail différent[3], nous avons montré que l'anhydride antimonique était complètement réduit en tétroxyde à partir de 720°. *Morandat* et *Duval* concluaient que dans le mélange final, les deux oxydes n'étaient probablement pas simplement juxtaposés. C'était admettre la possibilité de l'existence soit d'un oxyde mixte de fer trivalent et d'antimoine pentavalent, du type $xFe_2O_3 \cdot Sb_2O_5$, soit d'un véritable antimoniate ferrique, méta, pyro ou peut-être même orthoantimoniate ferrique, noyé dans un excès d'oxyde ferrique.

Divers composés oxygénés de l'antimoine pentavalent et du fer trivalent sont connus. C'est le cas, en particulier, de l'espèce autrefois formulée $FeSbO_4$, préparée par chauffage à 1150°, pendant un jour entier, du mélange des oxydes ferrique et antimonieux. L'étude aux rayons X a montré qu'il s'agit en réalité d'un oxyde mixte $Fe_2O_3 \cdot Sb_2O_5$

ayant la structure du rutile, TiO_2, dans laquelle les éléments Fe-III et Sb-V occupent au hasard les emplacements du titane[4].

Nous avons pensé que la spectrographie d'absorption infra-rouge nous aiderait à déterminer la nature de la substance contenue dans le résidu. En particulier, s'il s'agissait d'un véritable antimoniate, hypothèse d'ailleurs peu vraisemblable, nous devrions observer dans son spectre la présence des bandes d'absorption de groupements tels que SbO_3^- ou $Sb_2O_7^{4-}$. Ceux-ci ont déjà été étudiés par cette technique dans les cas respectifs des méta-antimoniate de sodium et pyro-antimoniate de potassium chauffés[5], $NaSbO_3$ et $K_2H_2Sb_2O_7$.

Nous avons travaillé dans les mêmes conditions opératoires que *Morandat* et *Duval*[2]. Les résultats expérimentaux donnés par *Vortmann* et *Metzl* indiquaient qu'ils avaient utilisé des mélanges ternaires en diverses proportions. Les rapports moléculaires nitrate/sulfure et oxyde/sulfure variaient entre 1,1/1 et 3,4/1 d'une part et 8/1 et 26/1 d'autre part. Nous nous sommes servi d'une large gamme de rapports moléculaires qui s'étendait entre les valeurs extrêmes sulfure/nitrate/oxyde égales à 1/2/12,1/0/1 et 1/2/0. En effet, la réaction étudiée a lieu à des températures assez élevées, quand le sulfure et le nitrate se transforment normalement en oxydes. On peut donc se demander si elle résulte de l'action de l'oxyde ou du nitrate sur le sulfure ou le tétroxyde d'antimoine, ou bien si la présence des trois substances, sulfure, nitrate, oxyde, est indispensable.

Nous allons diviser cet exposé en quatre parties:

1° Résultats de la thermogravimétrie.

2° Détermination par la spectrographie d'absorption infra-rouge de la nature de la substance préparée par cette réaction.

3° Etude par voie chimique de sa séparation de l'excès d'oxyde ferrique et détermination de sa composition.

4° Quelques essais de substitution d'autres éléments métalliques au fer.

1. Thermogravimétrie

Nous avons utilisé du sulfure d'antimoine préparé, selon la méthode de *Rây*[6], par précipitation du chlorure d'antimoine par le thiocyanate d'ammonium.

La courbe de chauffage des mélanges ternaires a déjà été publiée par *Duval* et *Morandat*[2]. Nous n'y reviendrons pas. L'élévation de la température était de trois cent degrés par heure. Nous avons également chauffé les mélanges suivants:

a) $Sb_2S_3 + Fe(NO_3)_3$ *hydraté* (rapport moléculaire 1/2)

L'allure de la courbe est identique à celle des mélanges sulfure + + nitrate + oxyde. Les calculs indiquent que l'antimoine résiduel ne passe pas entièrement à la valence cinq, sauf lorsque le rapport moléculaire atteint la valeur 1/8.

b) $Sb_2S_3 + Fe_2O_3$ *(1/1), ou* $Sb_2O_3 + Fe(NO_3)_3$ *(1/2), ou* $Sb_2O_4 + Fe(NO_3)_3$ *(1/2), ou* $Sb_2O_3 + Fe_2O_3$ *(1/1), ou* $Sb_2O_4 + Fe_2O_3$ *(1/1).*

Dans les mélanges qui renferment du nitrate ferrique, celui-ci se transforme en oxyde, à température relativement basse. Dans ceux qui contiennent de l'antimoine trivalent, sous forme de sulfure et d'oxyde, il s'oxyde simplement en tétroxyde, à température un peu plus élevée.

Par conséquent, pour que l'oxydation de l'antimoine trivalent en antimoine pentavalent soit totale, il est nécessaire de chauffer simultanément du sulfure d'antimoine, du nitrate et de l'oxyde ferrique, ou bien seulement du sulfure et du nitrate, mais dans un rapport moléculaire au moins égal à 1/8.

2. Spectrographie d'absorption infra-rouge

Nous avons utilisé à titre de comparaison les spectres de poudres du tétroxyde et du pentoxyde d'antimoine, du méta-antimoniate de sodium déjà connus[3 et 5], et celui de l'oxyde ferrique. Ils ont été enregistrés entre 300 et 1600 cm^{-1}, dans les régions spectrales transparentes au bromure de césium et au sel gemme. Voir le tableau ci-après.

Tableau I

		III	I	IV	I	II	IV	III	III	I	IV	II	III	I	I
Sb_2O_4	(I)		360 à 363 l, F		440 à 450 l, F					526 à 529 af		549 à 564 m		597 à 606 aF	640 aF
Sb_2O_5	(II)					445 à 452 l, tF									
$NaSbO_3$	(III)	328 l, F						475 l, m	522 F				586 tF		
Fe_2O_3	(IV)			390 l, m			456 F				535 F				

Résidus de chauffage de: $Sb_2O_3 + 2\ Fe(NO_3)_3$				445 tl, aF						535 l, f			602 af	646 m
$Sb_2O_4 + 2\ Fe(NO_3)_3$			373 l, aF			445 l, F				535 aF			590 m	640 af
$Sb_2O_3 + Fe_2O_3$			360 l, aF	442 tl, aF						530 af			597 m	648 m
$Sb_2O_4 + Fe_2O_3$			377 l, aF	442 tl, F		461 l, F				535 aF			600 af	639 af
$Sb_2S_3 + 2\ Fe(NO_3)_3$			370 l, aF			465 l, aF				529 m				649 aF
$Sb_2S_3 + 8\ Fe(NO_3)_3$				438 l, F		467 l, aF				535 m				
$Sb_2S_3 + 2\ Fe(NO_3)_3 + 6\ Fe_2O_3$			388 l, aF			461 l, tF				540 tF				
Idem (résidu phosphorique)				438 l, F		460 tl, F				528 m				
Mélange synthétique $Sb_2O_5 + Fe_2O_3$						461 tl, tF				537 aF	600 tf			

Ces spectres possèdent tous deux bandes d'absorption vers 440—450 cm^{-1} et 525—550 cm^{-1}. Cela ne semble point devoir faciliter les interprétations. Cependant nous pouvons observer que la bande de nombre d'onde 456, 440—450 et 452 cm^{-1} de l'oxyde ferrique, du tétroxyde et du pentoxyde a, dans les trois spectres, une forte intensité. La bande de 535 cm^{-1} de l'oxyde ferrique est aussi forte que celle de 456 cm^{-1}. Au contraire, celle du pentoxyde, à 565 cm^{-1}, est relativement plus faible que celle de 440—450 cm^{-1} et, enfin, celle du tétroxyde, de nombre d'onde 526 cm^{-1} est encore bien plus faible. De plus, seul le tétroxyde possède deux bandes d'intensité assez forte vers 600 et 640 cm^{-1}. Elles permettent de déceler aisément sa présence.

a) *Résidus de chauffage des mélanges de nitrate de fer et d'oxydes d'antimoine*

On identifie sans peine les bandes de l'oxyde ferrique à 360—370, 445—460 et 530—535 cm^{-1}, ainsi que celles du tétroxyde d'antimoine à 442—445, 590—600 et 640—648 cm^{-1}.

b) *Résidus de chauffage des mélanges de sulfure et de nitrate, de rapports moléculaires variant entre 1/2 et 1/8*

Dans les trois premiers cas (1/2, 1/3 et 1/4), on relève les bandes de l'oxyde ferrique à 450—460 et 535 cm^{-1} et du tétroxyde d'antimoine à 440 et 646 cm^{-1}. Celle de nombre d'onde 646 cm^{-1} diminue d'intensité avec le rapport moléculaire. Elle devient même invisible quand il atteint la valeur 1/8. Celle de 600 cm^{-1} n'est décelée en aucun cas.

c) *Résidus de chauffage des réactions de Vortmann et Metzl (1/2/6)*

On observe seulement les bandes de l'oxyde ferrique, situées à 375—390, 460—465 et 530—540 cm^{-1}. Aucune n'indique la présence d'oxyde quadrivalent (rien en particulier à 640 cm^{-1}) ou pentavalent.

Il est normal que les bandes très fortes de l'oxyde ferrique se retrouvent dans le spectre du résidu puisque cet oxyde est certainement présent dans le mélange à l'état non combiné. Elles pourraient cacher celles d'un antimoniate défini, ou celles d'un oxyde double d'antimoine et de fer. A titre de comparaison, nous avons enregistré le spectre d'un mélange synthétique, *non chauffé*, d'une mole d'oxyde ferrique et d'une mole d'oxyde d'antimoine pentavalent. Seules sont observées les bandes d'absorption de l'oxyde ferrique à 460 et 537 cm^{-1}. L'intensité de cette dernière est un peu plus faible que celle de la première, sans doute à cause de l'influence de la bande de l'oxyde d'antimoine non décelée vers de plus grandes longueurs d'ondes. On observe un épaulement, difficile à pointer avec précision, qu'on est tenté de comparer à la bande de l'oxyde d'antimoine pentavalent de 550—565 cm^{-1}.

Nous verrons plus loin que nous avons essayé de solubiliser l'oxyde ferrique libre. Après une telle opération, nous avons encore observé le

même spectre. Aucune bande d'absorption de composé défini n'est apparue, entre 300 et 1600 cm^{-1}. L'hypothèse de l'existence d'un oxyde mixte de fer et d'antimoine pentavalent parait donc plausible.

3. Analyse chimique

Le problème a consisté à solubiliser l'oxyde ferrique libre sans réduire l'oxyde d'antimoine. Après plusieurs essais infructueux, nous avons utilisé l'acide orthophosphorique pur, qui se combine à l'oxyde de fer suivant un grand nombre de proportions. Le principe de la séparation est le suivant: le résidu de chauffage de *une* mole de sulfure d'antimoine avec n_1 moles de nitrate ferrique et n_2 moles d'oxyde ferrique est traité par l'acide phosphorique, au bain de sable ou à douce ébullition. On filtre la liqueur phosphorique sur creuset taré à soie de verre, lave à l'eau distillée, sèche à l'étuve à 100—120° C et pèse le résidu. Afin de vérifier sa formule, on a dosé la quantité de fer passée en solution, grâce à une gravimétrie par l'oxine[7]. Cette quantité est, en effet, proportionnelle à la quantité $\frac{n_1}{2} + n_2 - x$.

$$\text{P. M. (oxyde de Sb combiné)} = \text{P. M. } (Sb_2S_3) \cdot \frac{\text{poids de l'insoluble}}{\text{poids initial de } Sb_2S_3} - x \mp \text{P. M. } (Fe_2O_3).$$

P. M. = poids moléculaire.

C'est ainsi que nous avons trouvé à 1,2% près par excès la valeur 327 g alors que le poids moléculaire de l'anhydride antimonique est de 323,5 g. Le rapport moléculaire initial utilisé était 1/2/3 et x, déterminé par ce dosage, était égal à 1,31. Notons que nous nous étions assuré auparavant que la liqueur d'attaque ne contenait pas d'antimoine.

Ce premier résultat d'une part confirme nos interprétations thermogravimétriques et spectrographiques, d'autre part montre bien que l'attaque phosphorique ne réduit pas, même partiellement, l'antimoine à une valence inférieure.

Connaissant le poids du résidu de l'attaque phosphorique, on peut déduire, par simple calcul, la valeur de x:

$$x = \frac{\text{P. M. } (Sb_2S_3)}{\text{P. M. } (Fe_2O_3)} \cdot \frac{\text{Poids de l'insoluble}}{\text{Poids initial de } Sb_2S_3} - \frac{\text{P. M. } (Sb_2O_5)}{\text{P. M. } (Fe_2O_3)}.$$

Nous avons procédé ainsi, après avoir chauffé des mélanges de composition initiale variable, jusqu'à 920—950°. Nous avons trouvé les résultats suivants:

Rapport moléculaire	1/2/0	1/2/1	1/2/3	1/2/5,5	1/2/7
x	0	0	1,31	1,77	1,34
Rapport moléculaire	1/2/8	1/2/9	1/2/10	1/2/11	1/2/12
x	1,40	1,23	1,64	1,44	1,32

La moyenne des valeurs de x ainsi calculées est $1{,}4 \pm 0{,}2$. Il ne semble pas y avoir de variation progressive de celle-ci avec le rapport moléculaire.

4. Etude succinte d'autres réactions

Nous avons montré que la présence d'ions nitriques et sulfhydriques était nécessaire pour permettre l'oxydation de l'antimoine à la valence cinq. Nous avons voulu substituer au fer d'autres éléments.

a) *Mélange de nitrate d'aluminium et de sulfure d'antimoine*

Il ne se forme pas de combinaison entre les deux oxydes résultants (Al_2O_3 et Sb_2O_4). On relève dans le spectre d'absorption les bandes du tétroxyde à 364, 440, 604 et 652 cm^{-1} et de l'alumine à 530 cm^{-1}.

b) *Mélange de nitrate de calcium et de sulfure d'antimoine*

La spectrographie indique la présence certaine de tétroxyde (582 et 660 cm^{-1}) et peut-être celle d'oxyde pentavalent (deux bandes faibles à 465 et 535 cm^{-1}).

c) *Mélange de nitrate de sodium et de sulfure d'antimoine*

On observe la présence d'un peu de tétroxyde (bandes à 577 et 646 cm^{-1}) et surtout de méta-antimoniate de sodium (325, 468, 522 et 577 cm^{-1}).

d) *Mélange de nitrate de nickel ou de cobalt et de sulfure d'antimoine*

L'antimoine passe partiellement à la valence cinq. La spectrographie montre l'existence de tétroxyde (360 et 573—585 cm^{-1}), de pentoxyde (480—500 et 548 cm^{-1}) et d'une bande assez forte à 317—320 cm^{-1} qu'on pourrait peut-être rapprocher de celle du méta-antimoniate de sodium à 325 cm^{-1}.

Résumé

Dans la méthode préconisée par *Vortmann* et *Metzl* pour le dosage de l'antimoine, l'addition d'oxyde ferrique au nitrate ferrique permet de réduire la quantité de ce dernier indispensable à l'oxydation quantitative de l'antimoine. Le produit de la réaction ne peut être un antimoniate véritable puisque son spectre d'absorption montre l'absence de bandes caractéristiques d'une telle substance. L'existence d'un oxyde double de fer et d'antimoine paraît donc plus probable, sa composition globale serait de la forme $1{,}4\ Fe_2O_3 \cdot Sb_2O_5$. On montre également que des réactions analogues doivent exister quand on substitue au nitrate ferrique ceux de sodium, calcium, nickel et cobalt.

Zusammenfassung

Bei der von *Vortmann* und *Metzl* vorgeschlagenen Methode zur Bestimmung von Antimon kann man die zur quantitativen Oxydation des Antimons nötige Menge von Eisen(III)-nitrat durch Zugabe von Eisen(III)-oxyd herabsetzen. Das Reaktionsprodukt kann in Wahrheit kein Antimoniat sein, da sein Absorptionsspektrum die charakteristischen Banden dieser Substanz

vermissen läßt. Die Existenz eines gemischten Eisen-Antimon-Oxyds scheint wahrscheinlicher, seine Zusammensetzung entspricht der Summenformel $1{,}4\ Fe_2O_3 \cdot Sb_2O_5$. Es wurde gezeigt, daß analoge Reaktionen ablaufen, wenn an Stelle des Eisen(III)-nitrates die entsprechenden Salze des Natriums, des Calciums, des Nickels oder des Kobalts verwendet werden.

Summary

In the method recommended by *Vortmann* and *Metzl* for the determination of antimony, the addition of ferric oxide to the ferric nitrate makes it possible to lower the quantity of the latter necessary for the quantitative oxidation of the antimony. The product of the reaction cannot be a real antimonate because its absorption spectrum shows the absence of the bands characteristic of such a substance. Therefore, the existence of a double oxide of iron and antimony seems more probable, its summary formula may be of the form: $1.4\ Fe_2O_3 \cdot Sb_2O_5$. It has also been found that analogous reactions may occur when sodium, calcium, nickel, or cobalt nitrates are substituted for the ferric nitrate.

Bibliographie

[1] *G. Vortmann* et *A. Metzl*, Z. analyt. Chem. **44**, 525 (1905).
[2] *J. Morandat* et *C. Duval*, Analyt. Chim. Acta **4**, 498 (1950).
[3] *M. Viltange*, Ann. chim. **5**, 1037 (1960).
[4] *K. Brandt*, Ark. Kemi, Mineral, Geol. **17**, A_1 (1943).
[5] *T. Dupuis*, Thèse de Doctorat, Paris 1954.
[6] *H. N. Ray*, J. Indian Chem. Soc. **17**, 586 (1940).
[7] *F. Hecht* et *H. Krafft-Ebing*, Mikrochem. **15**, 44 (1934).

Department of Biochemistry, State Institute for Dermato-Venerology, Budapest, Hungary

Apparatus for Rapid Serial p_H and pCl Micro Determinations

By

D. V. Varsányi

With 3 Figures

(Received June 13, 1961)

A small, robust, and convenient sampling cell is described for the rapid serial micro determination of p_H of different solutions, or serial micro pCl measurements, by the method of *Stern* and *Schwachman*[1].

The cell assembly was originally developed for the rapid serial measurement of p_H in small sample volumes (0.5 ml), but it was later modified for the rapid potentiometric determination of chloride ion.

The principal drawback of existing electrode systems is the difficult and delicate handling necessary in making determinations in small sample volumes. Repeated immersion of the two electrodes in sample containers of about 1-ml capacity, or filling of capillary connecting tubes containing the samples, etc. may damage the glass electrode, or the silver chloride film of the platinum electrode. This extremely careful handling is very time-consuming in serial measurements. Another inconvenience in serial measurements is the risk of interchange of samples and of their contamination, when pouring the solutions into small glass containers.

These difficulties are eliminated by using the cell assembly described, because both electrodes are built into the cell, and the sample solutions merely need to be poured into the system. Moreover the time consumption in serial measurements is reduced to about one-third, compared to classical methods.

When the original cell assembly was modified for pCl determinations by the method described by *Stern* and *Schwachman*[1], it was discovered, that the potassium chloride salt bridge usually recommended for the calomel reference electrode caused some error, because of the diffusion of chloride into the sample. The potassium chloride solution was therefore

later replaced by a saturated solution of potassium nitrate, as recommended by *Hanna* and *Jura*[2]. This leads, however, to a gradual change in the reference electrode potential because of the replacement by potassium nitrate of the potassium chloride inside the calomel electrode through diffusion. Finally a calomel reference electrode with a double salt bridge was constructed, similar to that described by *Matsuyama*[3], in which the fibre-type calomel electrode is immersed in a glass container filled with saturated potassium chloride solution, and this in turn is immersed in an outer electrode compartment filled with saturated potassium nitrate solution; connection is secured between the two by means of asbestos fibre. Both salt solutions can be conveniently replaced, and the electrode vessels can be replenished from time to time if necessary. Using this cell assembly, no deterioration of the calomel electrode was observed after prolonged use, and no errors due to diffusion of chloride into the sample were noted.

Another advantage of the cell system is its adaptability to continuous p_H or pCl measurements, without any modification. By connecting the p_H-meter to a recorder, sample streams and column effluents, etc., were analysed.

Apparatus

Sampling cell assembly

The borosilicate glass micro sampling cell assembly (see Figs. 1 and 2) consists essentially of two tubes (*2*) and (*8*) of 10-mm internal diameter connected by a capillary tube of 1-mm internal diameter. The capillary connecting tube is provided with a small spherical joint (spherical diameter 6 mm) placed at about 10 mm from tube (*2*) on the capillary side-arm, to reduce the rigidity of the system, and for easier handling when changing the calomel electrode system. Tube (*2*) is provided at the bottom with a straight-bore hollow-key tap (*1*) (size of bore 8 mm) secured by a rubber ring, an overflow tube (*3*) and a sample inlet funnel (*4*) fitted with a B-7 ground-glass stopper (*5*). Both tubes (electrode containers) are provided at the upper end with B-10 ground-glass joints. The capillary side-arm and the inlet funnel (*4*) are positioned 5 mm above the tap (*1*), and the glass bulb, or the platinum button of the silver-silver chloride electrode, is placed about 2–3 mm from the bottom. Thus about 0.5 ml of sample solution is sufficient to cover the electrodes. Overflow tube (*3*) is placed 10 mm above the tap, so that about 1 ml of solution is retained in the compartment after filling through funnel (*4*), and surplus fluid will drain off automatically. Tube (*2*) is intended to accept a glass electrode for p_H determinations, or a silver-silver chloride coated platinum-button electrode (*6*) by means of the B-10 glass joint. Tube (*8*) is interchangable by means of the spherical joint, and contains either a calomel

reference electrode with a potassium chloride salt bridge for p_H determinations, or the double salt bridge system (see Fig. 3) for pCl measurements. This latter consists of a saturated calomel electrode (*10*) fastened by a rubber stopper into electrode container tube (*9*) which is provided with a side-arm for filling, a B-10 glass joint for fitting, and an asbestos wick for connection. The external electrode compartment (*8*) with the B-10

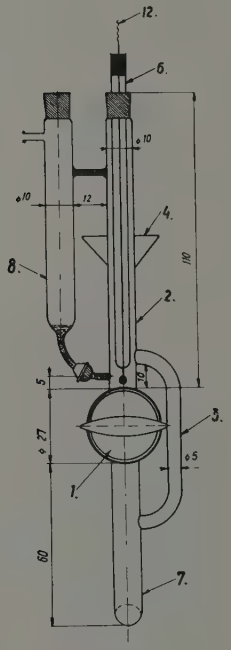


Fig. 1
(Dimensions in mm)

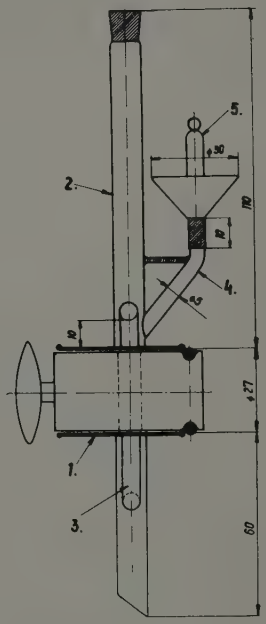


Fig. 2
(Dimensions in mm)

ground-glass joint, side-arm and capillary tube with ball joint, accepts tube (*9*) with the calomel electrode. The filling side-arms of tubes (*8*) and (*9*) are closed by small rubber stoppers. The inner electrode compartment (*9*) is filled with saturated potassium chloride solution, whereas the external compartment (*8*) is filled with with saturated potassium nitrate solution. Junction between the electrode compartments (*8*) and (*9*) is secured by an asbestos wick, and between (*8*) and (*2*) by plugging tightly with asbestos fibre the capillary side arm of tube (*2*) [from the

cup of the spherical joint to the hole in tube (*2*)]. The electrodes are connected to a commercial precision p_H-meter by means of cables (*11*) and (*12*)–employing screened cable (*12*) for the glass or the silver-silver chloride electrode. Sample inlet funnel (*4*) is provided with a ground-glass stopper (*5*) in order to minimise evaporation of electrolyte during storage of the cell assembly. This stopper is interchangable with an inlet tube with a B-7 ground-glass cone. This tube serves as a connection with flexible tubing to provide a continuous sample inlet (for introduction of a sample stream into the cell during continuous operation). The cell assembly is stored filled with 0.1 *N* potassium chloride solution.

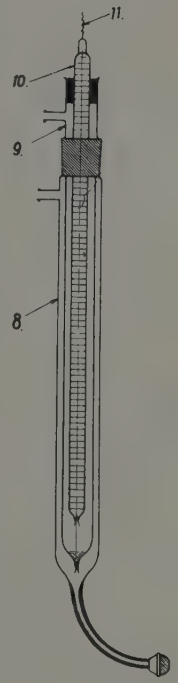


Fig. 3

Silver-silver chloride electrode for pCl measurements

The electrode (*6*) (see Fig. 1) consists of a 6-mm thick tube provided with a B-10 joint, and ending in a platinum button of 2.5 mm diameter. The platinum surface was silvered and covered with a film of silver chloride by anodic treatement. Excellent electrodes were prepared by the method of *Stern* and *Schwachman*[1].

Reference electrode for pCl measurements

The calomel reference electrode used was of the high-resistance, asbestos-fibre, salt bridge type. The interference of chloride ion was eliminated by the double salt bridge described above in detail (see Fig. 3).

Glass electrode for p_H measurements

High-resistance glass electrodes provided with B-10 joints, and of appropriate length, were used.

Reference electrode for p_H measurements

The same type of calomel electrode was used as for pCl determinations, but provided with a B-10 joint, and immersed directly in tube (*8*) filled with saturated potassium chloride solution.

p_H-meter, or potentiometer

Any commercial direct reading, or other type of potentiometer [Metrohm E 157, Cambridge, or Jouan (Carpeni-Constant type)] was found satisfactory if it was accurate to 0.02 units on the p_H-scale, or 2 mv. on the e. m. f. scale.

Operation

Measurement of pCl values

The silver-silver chloride electrode (*6*) is fitted into tube (*2*), and the calomel electrode with double salt bridge (Fig. 3) is connected by means of the spherical joint to the cell.

A calibrating solution of potassium chloride of known concentration is poured through funnel (*4*) into cell (*2*), with tap (*1*) closed. Excess solution will overflow through drain tube (*3*), and no special care need be taken in the filling operation. The p_H-meter is then calibrated, and the temperature variation of the Nernst coefficient is controlled by the temperature compensator control. (On direct reading instruments a pCl-scale can be mounted over the p_H-scale of the instrument for direct reading of chloride concentrations.) After calibration, tap (*1*) is turned into the "open" position, allowing the fluid to drain off, and the cell is purged through funnel (*4*) with distilled water and then with sample solution. Finally the tap is turned into the "closed" position, the sample is filled in, and readings are taken on the instrument. This sequence is repeated in serial measurements: rinsing with water and sample solution, filling, and measuring. Constant values are generally reached within 20–30 seconds. During continuous operation the sample stream is introduced at an appropriate flow rate through the funnel (*4*). The stream reaches the tip of the two electrodes directly, ensuring the thorough mixing of the solution, and leaves the cell by the overflow tube.

Measurement of p_H-values

The high resistance glass electrode is fitted into tube (*2*), and the double salt-bridge calomel electrode assembly is substituted by a single salt-bridge reference electrode by means of the spherical joint.

Results

The apparatus proved to be very convenient in the course of serial determinations, and it has been in routine use for several years without developing defects of any kind. Taking the necessary precautions in handling. p_H-response is rapid, and the pCl-response and error are within the limits given[1].

Acknowledgement

Thanks are due to our chief glass-blower Mr. *J. Borbás* for his skillful work, and to Miss *M. Biskup* for technical assistance.

Summary

An all-glass sampling cell assembly is described for the rapid, convenient micro-determination of the p_H or pCl values of solutions.

The cell consists essentially of two electrode compartments (tubes) joined by a capillary tube provided with a spherical glass joint for disconnection, and plugged with asbestos fibre. One compartment contains the measuring electrode (glass, or silver-silver chloride), a hollow-key tap at the bottom for drainage, an inlet funnel for sample introduction, and an overflow tube for the drainage of surplus sample solution. The other compartment contains the calomel reference electrode with a single salt-bridge for p_H measurements, or a double salt-bridge for pCl measurements.

Advantages of the cell assembly are the small sample volume necessary (0.5 ml), and the elimination of damage of the electrodes caused by handling, of the risk of sample contamination or of possible interchange when using small beakers, etc., and of chloride error in pCl-measurements. A rapid change-over from one sample to the next reduces the time necessary by classical methods to about one-third in serial determinations.

Connected to a recording potentiometer, the cell may be used (without any modification) for the continuous measurement of p_H values, or pCl values in sample streams (column effluents, etc.).

Zusammenfassung

Eine vollständig aus Glas gefertigte Anordnung zur Aufnahme der Probe für eine rasche und einfache Mikrobestimmung des p_H- oder pCl-Wertes von Lösungen wurde beschrieben.

Sie besteht im wesentlichen aus zwei durch eine Kapillare verbundenen Elektrodenkammern mit einem Kugelschliff, die mit Faserasbest verschlossen sind. Eine Kammer enthält die Meßelektrode (Glas bzw. Silber-Silberchlorid) und ist mit einem Hohlkückenhahn zur Spülung, einem Einfülltrichter für die Probezufuhr und einem Überlaufrohr für den Ablauf des Lösungsüberschusses versehen. Die andere Kammer enthält die Kalomel-Bezugselektrode mit einer einfachen Salzbrücke für p_H-Messungen oder einer doppelten Salzbrücke für die Bestimmung des pCl.

Vorteile dieser Anordnung sind: das kleine Probevolumen (0,5 ml), die Verhinderung einer Beschädigung der Elektroden bei ihrer Handhabung, einer Verunreinigung oder Verwechslung der Probe durch die Verwendung kleiner Bechergläser u. dgl., sowie Ausschaltung des Chloridfehlers bei der pCl-Messung. Die rasche Auswechslung der Proben verkürzt die Analysenzeit bei Serienbestimmung auf etwa ein Drittel.

Mit einem Registrierpotentiometer kann die Anordnung ohne jede Abänderung für die laufende p_H- bzw. pCl-Messung in strömenden Flüssigkeiten verwendet werden.

Résumé

On décrit un système de cuve à échantillon entièrement en verre, pour la détermination rapide et commode, à l'échelle micro, des valeurs du p_H ou du pCl de solutions.

La cuve consiste essentiellement en deux compartiments pour électrodes (tubes), réunis par un tube capillaire muni d'un joint sphérique en verre afin de pouvoir les séparer et remplis d'amiante en fibre. Un compartiment

contient l'électrode de mesure (verre ou argent-chlorure d'argent), un robinet à clé creuse sur le dessus pour l'écoulement, un tuyau d'arrivée pour l'introduction de l'échantillon et un tube de trop-plein pour l'écoulement de la solution échantillon en excès. L'autre compartiment contient l'électrode de référence au calomel avec un seul pont à sel pour les mesures de p_H ou un double pont à sel pour les mesures de pCl.

Les avantages de ce système de cuve proviennent du petit volume d'échantillonnage nécessaire (0,5 ml) et de l'élimination de la détérioration des électrodes pendant leur maniement, du risque de contamination de l'échantillon ou de l'interversion possible quand on utilise des petits béchers, etc. et de l'erreur sur les chlorures dans les mesures de pCl. Un passage rapide d'un échantillon au suivant réduit le temps nécessaire pour les méthodes classiques d'environ un tiers pour les dosages en série.

Réunie à un potentiomètre enregistreur, la cuve peut être utilisée (sans aucune modification) pour la mesure continue des valeurs du p_H et du pCl dans les courants échantillons (courants de sortie des colonnes, etc.).

Literature

[1] *M. Stern* and *H. Schwachman*, Analyt. Chemistry **30**, 1506 (1958).
[2] *J. G. Hanna* and *J. Jura*, Analyt. Chemistry **31**, 1820 (1959).
[3] *G. Matsuyama*, Analyt. Chemistry **32**, 886 (1960).

Aus dem Analytischen Institut der Universität Wien

Zur Kenntnis der Vorgänge bei der C-H-Analyse

Über die Elution der Verbrennungsprodukte aus verschiedenen Oxydationsschichten

Von

Gerald Kainz und Heinz Horwatitsch

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Juni 1961)

In einer Reihe von Arbeiten[1] haben wir uns mit der Oxydation der organischen Probe im Verbrennungsrohr befaßt und einen Einblick in die Wirkungsweise von verschiedenen Oxydationsschichten gewonnen.

Es schien nun von Interesse, den Abtransport der Oxydationsprodukte (Wasser und Kohlendioxyd) aus dem Verbrennungsrohr genauer zu verfolgen; denn die quantitative Elution der Verbrennungsprodukte nimmt bei der C-H-Bestimmung einen Großteil der Analysenzeit in Anspruch und eine Verkürzung dieses Vorganges wäre wünschenswert.

Wir untersuchten zunächst die Elution von Wasser. Hierbei tauchten eine Reihe von Fragen auf, die in der bisherigen Literatur kaum beantwortet wurden. So z. B.: Wie ändert sich die Elutionszeit, wenn man die Spülgasgeschwindigkeit erhöht? Wie lange muß man eluieren, wenn im Schnabel des Verbrennungsrohres eine Kondensation von Wasser auftritt? Welchen Einfluß hat die Korngröße des Präparats? Wie verläuft die Elution an den sehr leistungsfähigen, gefällten Oxydkatalysatoren? Im folgenden haben wir eine Beantwortung versucht.

A. Elution von Wasser

Da uns nicht nur der Endpunkt der quantitativen Elution, sondern auch deren Verlauf interessierte, haben wir die eluierte Wassermenge in kurzen Zeitabständen bestimmt. Wir erhielten eine (differentielle) Elutionskurve, aus der das Ausmaß der Elution bei der jeweiligen Elutionszeit abgelesen werden konnte. Um den Beginn der Elution genau

festzulegen, erzeugten wir das zu eluierende Wasser unmittelbar an der Oxydationsschicht aus einer gemessenen Menge Wasserstoff. Die Verbrennung einer organischen Testsubstanz schien nicht so zweckmäßig, da hierbei der Vergasungsvorgang zeitbestimmend ist. Als Oxydationsschicht verwendeten wir vorerst das übliche grobe Kupferoxyd.

1. Einfluß der Spülgasgeschwindigkeit

Wir variierten die Spülgasgeschwindigkeit zwischen 5, 10 und 20 ml pro Minute und sorgten dafür, daß im Verbrennungsrohr keine Kondensation von Wasser eintrat. Ziffer *1*, *2* und *3* der Abb. 1 zeigen die erhaltenen Elutionskurven. Diese werden mit steigender Spülgasgeschwindigkeit höher. Gleichzeitig nimmt die Zeit für die quantitative Elution ab; sie beträgt bei 5 ml/min etwa 12,5 Minuten, bei 10 ml/min 10 Minuten und bei 20 ml/min 7 bis 8 Minuten.

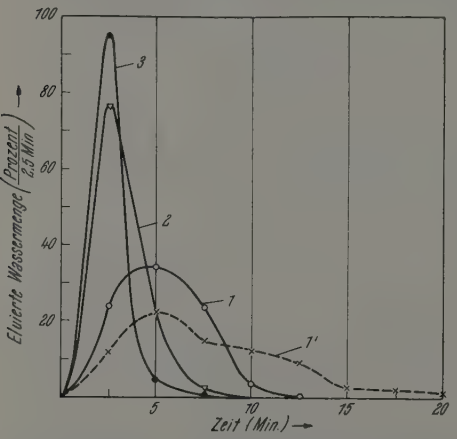


Abb. 1. Elution von Wasser aus einer Kupferoxydschicht. Spülgeschwindigkeit bei *1*: 5 ml/min, *2*: 10 ml pro Minute, *3*: 20 ml/min (ohne Kondensation). Mit Kondensation: *1'* ($v = 5$ ml/min)

Die Elutionskurven sind etwas unsymmetrisch und der abfallende Ast verläuft flacher als der aufsteigende. Dies bedeutet, daß die Elution durch Kupferoxyd verzögert wird. Die Retention ist allerdings sehr gering und fällt analytisch kaum ins Gewicht.

2. Einfluß einer allfälligen Kondensation

Bei Substanzen mit hohem Wasserstoffgehalt kommt es erfahrungsgemäß oft zu einer Kondensation von Wasser im Schnabel des Verbrennungsrohres. Bei den obigen Versuchen haben wir die Kondensation dadurch verhindert, daß wir das Rohr nach der Oxydationsschicht mit einem Kurzofen auf 500° C erhitzten. Reduziert man jedoch die Temperatur dieses Kurzofens auf 180° C, wie dies bei Verwendung von Bleidioxyd notwendig ist, so kondensiert sich Wasser und man erhält die

in Abb. 1, Ziffer *1'*, angeführte Elutionskurve. Man sieht, daß die Elution stark verzögert wird; für die quantitative Elution sind dann etwa 25 bis 30 Minuten erforderlich (ohne Kondensation: 12,5 Minuten).

Für die C-H-Bestimmung ergibt sich aus diesen Versuchen, daß die von *Pregl* angegebene Elutionszeit von 25 Minuten reichlich bemessen ist, wenn keine Kondensation erfolgt. Kommt es jedoch zu einer Kondensation, dann reicht die Elutionszeit gerade aus; ein allfälliger Minusfehler von 1 bis 3% fällt noch unter die Toleranzgrenze.

Will man jedoch eine *Verkürzung der Ausspülzeit* erreichen, so muß mit Sicherheit eine Kondensation von Wasser verhindert werden. Eine Überlegung ergibt, daß die Kondensation von der Temperatur des Rohrschnabels sowie vom Wassergehalt des durchtretenden Spülgases abhängt.

Da der *Temperaturverlauf am Rohrende* nicht bekannt war, bestimmten wir ihn mit organischen Substanzen, deren Schmelzpunkte zwischen 50° C und 228° C variieren. Diese wurden — analog wie bei der Kofler-Heizbank — auf das Rohr gestreut und die Schmelzzone ausgemessen.

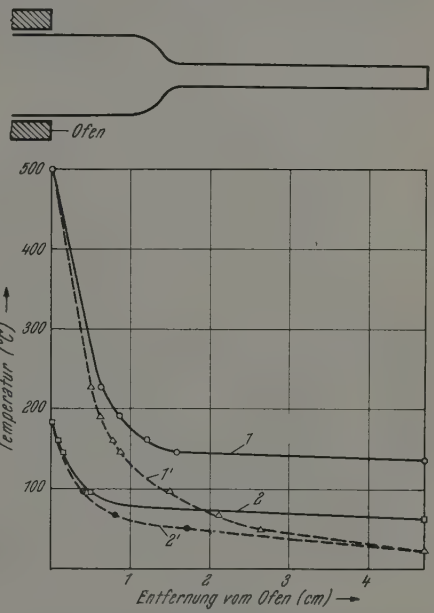


Abb. 2. Temperaturgefälle am Rohrschnabel. *1* und *2*: mit Silberdraht; *1'* und *2'*: ohne Silberdraht

Abb. 2 zeigt den Temperaturverlauf, wenn sich im Schnabel ein Silberdraht befindet und der benachbarte Kurzofen auf 500° C bzw. 180° C geheizt wird (Ziffer *1* und *2*). Demnach stellt sich im Schnabel eine ziemlich konstante Temperatur ein, deren Höhe vom benachbarten Kurzofen abhängt. Befindet sich jedoch kein Silberdraht im Schnabel, so fällt die Temperatur verhältnismäßig schnell auf Zimmertemperatur ab (Ziffer *1'* und *2'*).

Kommt nun der Gasstrom aus der Oxydationsschicht in das Temperaturgefälle des Rohrschnabels, so wird er auf die in Abb. 2 eingezeichneten Temperaturen abgekühlt. Falls dabei die *Sättigungskonzentration* des wasserhältigen Gases überschritten wird, so erfolgt Kondensation.

In Tabelle 1 haben wir die zulässige Grenzkonzentration von Wasser pro Milliliter Gas zusammengestellt. Die Grenzkonzentration liegt um so höher, je höher die Temperatur des Schnabels ist. Bei 100° C kann selbst reiner Wasserdampf hindurchtreten, ohne daß eine Kondensation erfolgt.

Tabelle 1

Temperatur t (°C)	Maximale Wassermenge (mg) in 1 ml Gas von der Temperatur t	Wassergehalt in Vol.-%	Notwendiger Spülgaszusatz für 3 mg Wasser
20	0,017	2,3	172
30	0,030	4,2	96
40	0,051	7,2	54
50	0,082	12,0	32
60	0,128	19,6	19
70	0,197	30,8	10,6
80	0,287	46,5	5,7
90	0,415	69,0	2,2
100	0,578	100,0	0

Bei der C-H-Bestimmung könnte man eine Kondensation von Wasserdampf auch dadurch verhindern, daß man die Spülgeschwindigkeit in geeigneter Weise mit der Geschwindigkeit der Vergasung der organischen Probe abstimmt. Wird nämlich die Probe schnell vergast, so ist der Wassergehalt des Spülgases vorübergehend hoch, bei langsamer Vergasung hingegen nieder. In der 4. Kolonne haben wir nun die Spülgasmenge angeführt, die bei der Vergasung der Hauptmenge durch das Rohr strömen muß, damit später im Rohrschnabel keine Kondensation erfolgt. Man sieht, daß die Spülgasmenge um so größer sein muß, je niedriger die Temperatur des Schnabels gewählt wird.

3. Einfluß der Korngröße von Kupferoxyd

Die Untersuchung dieses Faktors war deshalb von Interesse, da Präparate mit großer Oberfläche (feinkörnige Präparate) eine größere Retention erwarten ließen als grobe Präparate. Bei geglühtem Kupferoxyd verschiedener Korngröße war jedoch mit unserer Anordnung *kein* Unterschied in den Elutionskurven feststellbar. Erst mit Hilfe eines Gaschromatographen konnten wir bei feinkörnigen Präparaten eine geringe Verschiebung des Maximums der Elutionskurve gegenüber grobem Kupferoxyd beobachten. Der Unterschied in der Retention fällt jedoch analytisch nicht ins Gewicht.

4. Retention an gefällten Oxydkatalysatoren

Zur Untersuchung gelangten sehr feinkörnige Präparate von Co_3O_4, MnO_2, CuO, NiO, Fe_2O_3 und Cr_2O_3, die durch thermische Zersetzung ihrer Hydroxyde hergestellt worden waren.

Als Beispiel haben wir in Abb. 3 die Elution von Wasser aus einer Mangandioxydschicht bei verschiedenen Temperaturen dargestellt; die anderen Oxyde verhalten sich ähnlich. Man sieht, daß die Elution stark von der Temperatur der Schicht abhängt. So erhielten wir bei 300° C eine flache Elutionskurve; auch nach 30 Minuten war die Elution noch nicht beendet. Mit steigender Temperatur verschob sich dann das Maximum der Elutionskurve zu kürzeren Ausspülzeiten hin. Erst bei 800° C war die Elutionskurve von MnO_2 identisch mit der von geglühtem Kupferoxyd. Die Retention der gefällten Oxyde nimmt also mit steigender Temperatur stark ab.

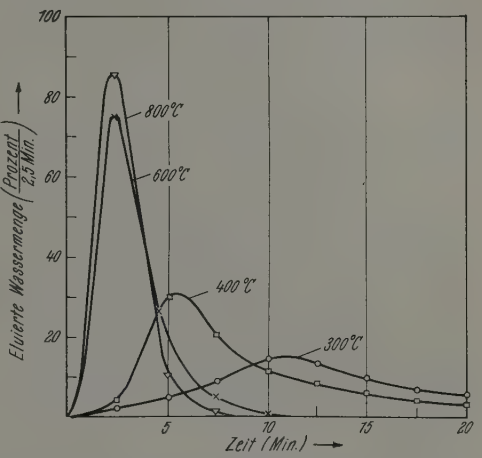


Abb. 3. Elution von Wasser aus einer Schicht von gefälltem Mangandioxyd bei verschiedenen Temperaturen (v = 12 ml/min)

Es war nun zu prüfen, ob die *verminderte Retention* bei höheren Temperaturen auf eine geringere Adsorption von Wasser oder auf eine thermische Veränderung des Präparats zurückzuführen ist. Hierzu temperten wir das Präparat zunächst einige Stunden bei verschiedenen Temperaturen und bestimmten hernach das Ausmaß der Retention bei 300° C. Es ergab sich, daß die Retention durch das Tempern außerordentlich vermindert wird, so daß man auf diese Weise recht brauchbare Präparate erhält.

Wir erklären diesen Befund folgendermaßen: Die über die Hydroxyde hergestellten Katalysatoren enthalten noch *OH-Gruppen*, die als stark polare Gruppen bevorzugt Wasser zurückhalten. In dem Maße, als diese OH-Gruppen beim Erhitzen in Oxyd und Wasser zersetzt werden, vermindert sich die Retention. Das reine Oxyd übt, selbst in feinverteilter Form, nur eine sehr geringe Retention aus.

Um einen Einblick in den *Abbau der OH-Gruppen beim Erhitzen* zu erhalten, haben wir die einzelnen Oxydpräparate 30 Minuten lang auf Temperaturen von 100 zu 100° C aufwärts erhitzt und das abgegebene Wasser bestimmt. Aus Abb. 4 geht hervor, daß die Zersetzung der OH-Gruppen bei fast allen Hydroxyden bei etwa 700° C beendet ist.

Nur Mangandioxyd, das zum Teil als manganige Säure vorliegt, erfordert 900° C.

Es soll jedoch hervorgehoben werden, daß man auch bei tieferen Temperaturen eine weitgehende Eliminierung der OH-Gruppen erreichen kann, wenn man die Erhitzungsdauer entsprechend verlängert. So erhielten wir ein recht brauchbares gefälltes Kupferoxyd, als wir das Hydroxyd 15 Stunden bei 450° C temperten. Bei den meisten Präparaten reicht ein zwölfstündiges Tempern bei 600° C aus.

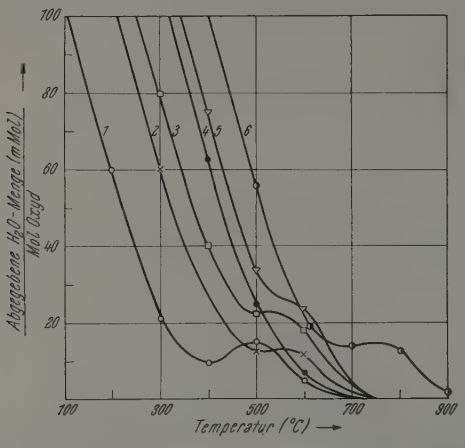


Abb. 4. Wasserabspaltung aus gefällten Hydroxyden. *1* $Cu(OH)_2$, *2* $Fe(OH)_3$, *3* $Ni(OH)_2$, *4* $Co(OH)_2$, *5* $Cr(OH)_3$, *6* $MnO(OH)_2$

Auf Grund dieser Beobachtung war zu erwarten, daß Präparate, deren Herstellung auf *trockenem* Wege erfolgte, von vornherein eine geringe Retention ausüben und einer thermischen Vorbehandlung nicht bedürfen. Wir fanden dies beim thermischen Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat (= Mangandioxyd + Silber) bestätigt, das auf Grund seiner Herstellung keine OH-Gruppen enthält.

B. Elution von Kohlendioxyd

1. Retention an geglühtem Kupferoxyd

Es wurde eine gemessene Menge Kohlendioxyd in das Verbrennungsrohr gebracht und bei verschiedenen Spülgasgeschwindigkeiten eluiert. Die erhaltenen Kohlendioxyd-Elutionskurven waren praktisch identisch mit den Wasser-Elutionskurven von Abb. 1. Dies bedeutet, daß auch Kohlendioxyd nur sehr geringfügig von geglühtem Kupferoxyd zurückgehalten wird.

2. Retention an gefällten Oxydkatalysatoren

Von den untersuchten Produkten haben wir Nickeloxyd herausgegriffen; es wurde durch Fällung über das Hydroxyd hergestellt. Wir prüften zunächst die Elution bei 300° C, wo eine allfällige Retention

stärker hervortreten mußte als bei höheren Temperaturen. Aus Abb. 5 (Kurve bei 300° C) geht hervor, daß dieses Präparat auch die Elution von Kohlendioxyd verzögert. Allerdings ist die Retentionswirkung gegenüber Kohlendioxyd geringer als gegenüber Wasser; die Elutionskurve verläuft nicht so flach.

Wir haben daraufhin das Präparat vor der Untersuchung kurze Zeit bei 400°, 600° und 800° C getempert. Hernach war eine Verschiebung der Elutionskurven zu kürzeren Elutionszeiten hin feststellbar. Dies zeigt, daß auch in diesem Falle die im Präparat vorhandenen OH-Gruppen für den Retentionseffekt verantwortlich sind; diese treten als polare Gruppen vorübergehend mit dem Kohlendioxyd in Wechselwirkung. Entfernt man die OH-Gruppen durch längeres Tempern, so ist das Präparat für die Analyse sehr brauchbar.

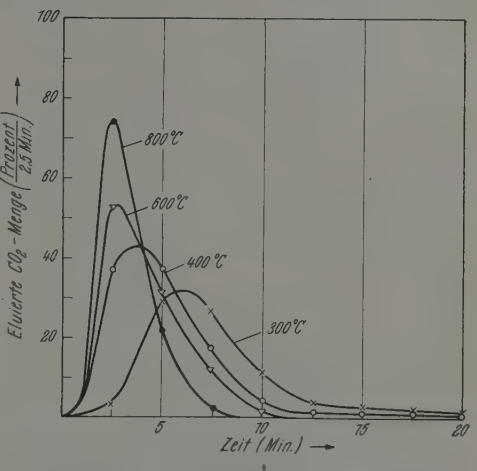


Abb. 5. Elution von Kohlendioxyd aus einer Schicht von gefälltem, bei 300 bzw. 400, 600 und 800° C getempertem Nickeloxyd (v = 12 ml/min)

C. Diskussion

Die vorliegende Arbeit hat verschiedene Faktoren aufgezeigt, die einer Verkürzung der Elutionszeit zunächst im Wege standen und die nunmehr eliminiert wurden. Dadurch kann man die Elutionszeit bei der C-H-Analyse auf etwa 10 Minuten (plus einige Minuten als Sicherheitsfaktor) verkürzen, wenn man mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 ml/min arbeitet.

Darüber hinaus haben die vorliegenden Versuche das bisherige Bild über die gefällten Oxydkatalysatoren ergänzt. Demnach weisen die aktiven Präparate ausgeprägte Chemisorptionseigenschaften auf:

1. Sie chemisorbieren die organische Substanz beim Durchgang durch das Verbrennungsrohr, indem sich Wasserstoffbrücken zwischen dem Oxydsauerstoff und den H-Atomen der organischen Substanz ausbilden. Die Retention ist allerdings sehr kurz, reicht jedoch für eine Umsetzung zwischen dem Chemisorbat und dem Oxydsauerstoff aus.

2. Gewisse Katalysatoren bilden auch Chemisorbate mit dem Sauerstoff des Spülgases. Diese Chemisorbate sind oxydativ besonders wirksam.

3. Auch die Verbrennungsprodukte Wasser und Kohlendioxyd bilden vorübergehend ein Sorbat mit dem Oxydkatalysator, doch ist die dadurch bedingte Verzögerung sehr gering. Eine starke Wechselwirkung tritt jedoch auf, wenn der Katalysator OH-Gruppen (von der Herstellung her) enthält.

Experimenteller Teil

Versuche zu Abb. 1 (Einfluß der Spülgasgeschwindigkeit). Vor ein C-H-Rohr wurde eine Gaspipette von 4 ml Inhalt geschaltet; die Pipette wurde mit Wasserstoff beschickt. Im Verbrennungsrohr befand sich grobes Kupferoxyd, das auf 300° C erhitzt wurde. Nach dem Langofen wurde ein Kurzofen angebracht, dessen Temperatur auf 500° C eingestellt war. An das Verbrennungsrohr wurde ein Absorptionsröhrchen mit Anhydrone angeschlossen.

Zunächst wurde die Apparatur unter Umgehung der Gaspipette mit Sauerstoff gespült. Die Spülgasgeschwindigkeit wurde auf 5 bzw. 10 bzw. 20 ml/min eingestellt. Dann wurde das Spülgas durch die Gaspipette geleitet und der dort befindliche Wasserstoff in das Verbrennungsrohr übergeführt (Start der Elution). In Abständen von 2,5 Minuten wurde das Wasserabsorptionsröhrchen gewechselt. Die abgelegten Absorptionsröhrchen wurden in einer zweiten Apparatur mit Sauerstoff gespült, um gegebenenfalls kondensiertes Wasser aus dem Ansatzstück des Absorptionsgefäßes in die Anhydroneschicht überzuführen. Die Gewichtszunahme der einzelnen Röhrchen, ausgedrückt in Prozenten pro Zeitintervall (= 2,5 Minuten), wurde in die graphische Darstellung eingetragen (Ziffer *1*, *2* und *3*). Um den Einfluß einer allfälligen Wasserkondensation zu ermitteln, wurde in einem weiteren Versuch der Kurzofen nur auf 180° C (statt 500° C) erhitzt (Ziffer *1'*).

Versuche zu Abb. 2 (Messung der Temperatur des Rohrschnabels). Es wurden organische Substanzen mit verschiedenem Schmelzpunkt auf den Schnabel gestreut und die Schmelzzone ausgemessen. Es wurden verwendet: Urethan (Fp.: 50° C), Azobenzol (68° C), Benzil (95° C), Phenacetin (135° C), Benzanilid (163° C), Salophen (190° C), Saccharin (228° C).

Versuche zu Abb. 3 (Elution von Wasser aus gefälltem Mangandioxyd). Eine 9,5 cm lange Schicht von gefälltem Mangandioxyd wurde auf 300° bzw. 400°, 600° und 800° C erhitzt; jeweils 4 ml Wasserstoff wurden darübergeleitet (Spülgasgeschwindigkeit 12 ml/min). Die eluierte Wassermenge wurde in Abständen von 2,5 Minuten bestimmt.

Versuche zu Abb. 4 (Wasserabspaltung von gefällten Hydroxyden). Die gefällten Hydroxyde [$Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_3$, $MnO(OH)_2$, $Cr(OH)_3$] wurden bei 100° C im Trockenschrank vorgetrocknet. 1 g davon wurde sodann je eine halbe Stunde auf Temperaturen von 100 zu 100° C aufwärts erhitzt und die abgegebene Wassermenge gravimetrisch ermittelt. Die Strömungsgeschwindigkeit des Spülgases betrug 12 ml/min.

Versuche zu Abb. 5 (Elution von Kohlendioxyd aus einer Nickeloxydschicht). Gefälltes Nickelhydroxyd wurde 35 Minuten bei 300° C getempert. Dann wurden bei 300° C 3 ml Kohlendioxyd aus einer Gaspipette darübergeleitet. Die Spülgasgeschwindigkeit betrug 12 ml/min. Die eluierte Kohlendioxydmenge wurde in Abständen von 2,5 Minuten bestimmt. Um auch die Anteile aus den Ansatzstücken des Absorptionsgefäßes in das Innere überzuführen, wurde das Gefäß in einer zweiten Apparatur weiter ausgespült. Die in 2,5 Minuten eluierte Kohlendioxydmenge wurde, in Prozenten ausgedrückt, in Abb. 5 eingetragen. Dieser Versuch wurde mit Präparaten, die

vorher 35 Minuten bei 400°, 600° und 800° C getempert worden waren, wiederholt.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung eines Forschungsstipendiums durchgeführt, das die Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie an den einen von uns *(H. H.)* gewährte. Hierfür sei auch an dieser Stelle ergebenst gedankt.

Zusammenfassung

Die Elution der Verbrennungsprodukte Wasser und Kohlendioxyd aus verschiedenen Oxydschichten wurde untersucht. Der Elutionsverlauf wurde in differentiellen Elutionskurven dargestellt. Es wurde gefunden, daß geglühtes Kupferoxyd keine merkliche Retention ausübt. Hingegen zeigten die durch Fällung auf nassem Wege hergestellten Oxydkatalysatoren zunächst eine starke Retentionswirkung; diese konnte jedoch durch thermische Vorbehandlung beseitigt werden. Als Ursache der Retention wurden die im Präparat vorhandenen OH-Gruppen erkannt. Für die Elutionsdauer erwies sich weiters die Spülgasgeschwindigkeit sowie eine allfällige Kondensation von Wasser am Rohrende als maßgeblich.

Summary

The elution of the combustion products (water, carbon dioxide) from various oxide layers was investigated. The course of the elution was presented in differential elution curves. It was found that ignited copper oxide exerts no notable retention. In contrast, the oxide catalysts produced by precipitation in the wet way show a strong retention action initially, but this can be removed by thermal pretreatment. The OH-groups present in the preparation were found to be responsible for the retention. In addition, the length of the elution was found to be controlled by the rate of passage of the purging gas, and also it was affected by the eventual condensation of water at the end of the tube.

Résumé

On a étudié l'élution des produits de combustion, eau et gaz carbonique, à partir de couches d'oxydes variées. On a représenté la marche de l'élution sur des courbes d'élution différentielles. On a trouvé que l'oxyde de cuivre calciné n'exerçait pas de rétention sensible. Les oxydes catalyseurs, au contraire, préparés par précipitation par voie humide, ont montré avant tout un fort pouvoir de rétention, mais on a pu écarter ce phénomène par un traitement thermique préalable. On a reconnu comme causes de rétention, les groupes OH présents dans la préparation. La durée de l'élution se trouve déterminée principalement par la vitesse du gaz de lavage ainsi que par une condensation inévitable de l'eau à l'extrémité du tube.

Literatur

[1] *G. Kainz* und *H. Horwatitsch*, Z. analyt. Chem. **175**, 166 (1960); **175**, 272 (1960); **176**, 17 (1960); **176**, 175 (1960); Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 917; Z. analyt. Chem. **177**, 321 (1960); **177**, 344 (1960); **178**, 406 (1961); Mikrochim. Acta [Wien] **1962**, 7.

Anmerkung zu meiner Abhandlung „Experimentelle Beiträge zur katalytischen Bestimmung von Metallspuren“

Von

J. Laszlovszky

(Eingegangen am 14. Juli 1961)

In meiner kürzlich erschienenen Arbeit[1] wurden Arbeiten von *Bognár* in mißverständlicher Weise zitiert. Der dritte Absatz meiner erwähnten Mitteilung sollte richtig lauten:

„Die sich dabei abspielenden Einzelvorgänge wurden bisher noch nicht eingehender untersucht, nur *Bognár*[2] versuchte, eine Erklärung für die Katalyse zu finden, gab jedoch keine bestimmte Ansicht an. In einer kürzlich erschienenen Abhandlung[3] spricht *Bognár* die Meinung aus, daß die sich bei der katalytischen Bestimmung von Metallspuren in Anwesenheit von Komplexbildnern (Brenzcatechin, Tiron, Alizarin) abspielenden Prozesse ‚typische Beispiele der Chelatkatalyse‘ sind.“

Literatur

[1] *J. Laszlovszky*, Mikrochim. Acta [Wien] **1961**, 289.

[2] *J. Bognár*, Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Osztályának Közleményei **9**, 335 (1958).

[3] *J. Bognár*, Magyar Kémiai Folyóirat **66**, 331 (1961).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz

Glycindithiocarbaminsaures Ammonium als neues Reagens in der anorganischen Analytik

Von

W. Haas und **P. Winterstein**

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Juli 1961)

Seit der Auffindung des Natriumdiäthyldithiocarbaminates durch *M. Delépine*[1] vor nahezu 60 Jahren haben die für die anorganische Analytik interessanten Dithiocarbaminate so sehr zugenommen, daß es berechtigt erscheint, diese reaktionsfreudigen Agentien auf spezifische Eigenschaften zu untersuchen. Damit haben bereits *K. Gleu* und *R. Schwab*[2] im Jahre 1950 begonnen, indem sie über die einzelnen Fällungsreaktionen verschiedener Dithiocarbaminate ausführlich berichteten. Zahlreiche weitere Autoren, *H. Bode*[3], *I. M. Chilton*[4], *K. L. Cheng*[5] u. a. m., haben im letzten Jahrzehnt umfassende Untersuchungen über Fällbarkeit und Extrahierbarkeit von Metalldiäthyldithiocarbaminaten durchgeführt. Auf die in mancher Hinsicht den klassischen Bestimmungsmethoden überlegene praktische Verwendbarkeit wurde bereits oftmals hingewiesen. *E. Gagliardi* und *W. Haas*[6] haben im Jahre 1950 eine Reihe monosubstituierter Dithiocarbaminate hergestellt und deren Anwendbarkeit für analytische Bestimmungen gezeigt. Ein weiteres Reagens dieser Reihe beschrieben *A. Musil* und *W. Haas*[7], die auch eine spektrophotometrische und kolorimetrische Bestimmung des zwei- und dreiwertigen Eisens mit hydrazindithiocarbaminsaurem Ammonium[8] veröffentlichten.

In der vorliegenden Arbeit wird erstmals eine aus einer Aminosäure hergestellte Dithiocarbaminsäure auf ihre analytische Verwendbarkeit hin untersucht. Auf Grund der Formel dieser Verbindung, $HSSC \cdot NH \cdot \cdot CH_2 \cdot COOH$, war eine Vielfalt von Reaktionen zu erwarten.

Herstellung des Reagens

Glycindithiocarbaminsaures Ammonium wird hergestellt durch Suspendieren von 1 Mol Glycin in Äthanol, Versetzen mit 1 Mol Schwefelkohlenstoff und anschließendem Einleiten von Ammoniakgas. Wegen der großen Reaktionswärme muß das Reaktionsgefäß mit Eis gekühlt werden. Nach Sättigung mit Ammoniak fällt aus der schwach gelb gefärbten Lösung ein fast weißer Kristallbrei aus, der sofort abgesaugt wird. Wäscht man die Verunreinigungen, die die hellgelbe Farbe des Kristallbreis verursachen (Ammoniumtrithiocarbonat und dithiocarbaminsaures Ammonium), mit Alkohol aus, so erhält man eine weiße, kristalline Masse, die die gesuchte Verbindung in ausreichender Reinheit darstellt. Wird das Rohprodukt an der Luft stehen gelassen, so verfärbt es sich nach 1 bis 2 Tagen durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit und unter Abspaltung von Ammoniak rot. Um die letzten Feuchtigkeitsreste aus dem Rohprodukt zu entfernen, wird mit wasserfreiem Äther nachgewaschen. Man erhält so ein stabiles Produkt, das im Exsikkator unbegrenzt haltbar ist.

Eine weitere Reinigung der Verbindung kann durch Umkristallisation aus heißem Wasser erfolgen. Auf diese Weise erhält man ein blendend weißes Produkt, das in Form sechseckiger Blättchen kristallisiert.

Qualitative Reaktionen mit Kationen

1%ige wäßrige Reagenslösung wurde zu Salzlösungen mit 1 mg Kation pro Milliliter zugegeben. Die p_H-Werte 1 und 10 wurden mit verd. Salpetersäure bzw. mit verd. Ammoniak und einem Maskierungsmittel eingestellt. Für die Reaktionen bei p_H 7 wurden die neutralen Salzlösungen verwendet.

Tabelle 1

Gruppe	Ion	p_H 1	p_H 7	p_H 10
Ia, IIa, IIIa		—	—	—
IVa	Sn^{2+}	—	—	—
	Pb^{2+}	weißer Ng.*	weißer Ng.*	—
Va	As^{3+}	weißer Ng.	—	—
	As^{5+}	—	—	—
	Sb^{3+}	weißer Ng.*	gelber Ng.*	—
	Bi^{3+}	gelber Ng.*	gelber Ng.*	gelbe F.

* Im Überschuß des Reagens löslich.
F. = Färbung.
Ng. = Niederschlag.

(Fortsetzung der Tabelle 1)

Gruppe	Ion	pH 1	pH 7	pH 10
VIa	Se^{4+}, Te^{4+}	—	Metall	—
Ib	Cu^{2+}	grünschwarzer Ng. verfärbt sich gelb		
	Ag^{+}	weißer Ng.	weißer Ng.	weißer Ng.
	Au^{3+}	brauner Ng.	brauner Ng.*	gelbe F.
IIb	Zn^{2+}	—	—	—
	Cd^{2+}	—	—	—
	Hg^{+}	gelber Ng.	schwarzer Ng.	—
	Hg^{2+}	—	—	—
IIIb, IVb		—	—	—
Vb	V^{5+}	gelbe F.	—	—
VIb	Cr^{3+}	—	—	—
	Mo^{6+}	brauner Ng.	—	Reduktion
	W^{6+}	—	—	—
	UO_2^{2+}	gelbe F.	orange F.	—
VIIb	Mn^{2+}	—	—	—
	Mn^{7+}	Reduktion	Reduktion	Reduktion
VIII	Fe^{2+}	schwarzer Ng.	schwarzer Ng.	—
	Fe^{3+}	schwarzer Ng.*	schwarzer Ng.	—
	Co^{2+}	—	grüne F.	grüne F.
	Ni^{2+}	grüne F.	grüner Ng.	—
	Pd^{2+}	gelber Ng.	gelber Ng.	gelbe F.
	Pt^{2+}	—	—	—

Kolorimetrische Bestimmung des Wismuts

Wie aus den qualitativen Untersuchungen hervorgeht, reagiert Wismut mit dem Reagens sowohl in saurer als auch in neutraler Lösung unter Bildung eines intensiv gelben Niederschlages, der sich sehr leicht im Überschuß des Fällungsmittels löst. Der gelbe Niederschlag bzw. der gelbe, lösliche Komplex entsteht auch aus Lösungen, die ÄDTA enthalten. In ammoniakalischer Tartratlösung bzw. ammoniakalischer ÄDTA-Lösung bildet Wismut mit dem Reagens ohne vorhergehende Fällung den gelb gefärbten, löslichen Komplex.

Für die quantitative Bestimmung des Wismuts mit dem Kolorimeter nach Dr. B. Lange wurde zunächst eine Wismutstandardlösung auf folgende Weise hergestellt:

2,321 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O$ p. A. Merck wurden in der gerade notwendigen Menge Salpetersäure gelöst und dann zu einem Liter verdünnt. Der Gehalt von 1 mg Bi ml wurde mit ÄDTA kontrolliert und ein eventueller Faktor festgestellt.

a) Einfluß verschiedener Säuren

Versuche zur Ermittlung des Einflusses der Säurekonzentration auf die Intensität des gefärbten Komplexes erfolgten stets in folgender Weise:

Jeweils 5 ml der Wismutstandardlösung wurden mit steigenden Mengen konz. Mineralsäure bzw. Eisessig und anschließend mit 5 ml 1%iger Reagenslösung versetzt. Die Extinktion wurde nach Vorschalten des Blaufilters gemessen; das Ergebnis ist in Abb. 1 graphisch dargestellt.

Wie diese Untersuchungen zeigen, ist der aus essigsaurer Lösung erhaltene Wismutkomplex für die kolorimetrische Bestimmung am geeignetsten, doch ist die Aufstellung einer Eichkurve nicht durchführbar.

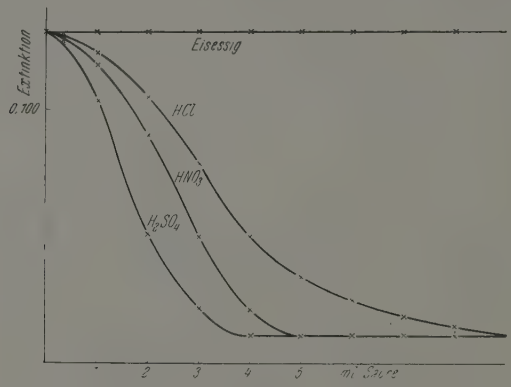


Abb. 1

b) Aufstellung der Eichkurve

a) In salpetersaurer Lösung:

1 bis 10 ml der Bi-Standardlösung wurden mit 3 ml konz. Salpetersäure und mit 10 ml 1%iger Reagenslösung versetzt. Nach Auffüllen mit Wasser auf 100 ml wurde die Extinktion gemessen. Die Eichkurve ist in Abb. 2 mit a) bezeichnet.

b) In acetat-gepufferter Lösung:

1 bis 10 ml der Bi-Standardlösung wurden mit 5 ml 10%iger Natriumacetatlösung und mit 10 ml 1%iger Reagenslösung versetzt. Nach Auffüllen auf 100 ml wurde die Extinktion gemessen und die Eichkurve dargestellt (Abb. 2, b).

c) In phosphat-gepufferter Lösung:

1 bis 10 ml der Bi-Standardlösung wurden mit 5 ml 5%iger ÄDTA-Lösung versetzt, um die Fällung von Wismutphosphat bei nachfolgender

Pufferung zu verhindern. Die salpetersaure Lösung wurde nun mit 2-n Kalilauge gegen Phenolphthalein titriert und mit 10 ml 10%iger NaH_2PO_4-Lösung und mit 5 ml 10%iger Na_2HPO_4-Lösung versetzt. Zu dieser auf p_H 7 gebrachten Bi-Lösung wurden 10 ml 1%iger Reagenslösung gegeben und nach Auffüllen auf 100 ml die Extinktion gemessen. Die entsprechende Eichkurve ist in Abb. 2 mit c) bezeichnet.

Um festzustellen, ob die Konzentration der Reagenslösung Einfluß auf die Extinktion hat, wurden unter Beibehaltung der sonstigen Bedingungen konzentriertere Reagenslösungen verwendet. Hierdurch wurden jedoch die Extinktionen nicht verändert. Außerdem wurde in einer weiteren Versuchsreihe festgestellt, daß sich die Intensität der Färbung während der ersten 10 Minuten nach Vermischen der Lösungen nicht verändert. Diese Zeitspanne genügt, um den jeweiligen Extinktionswert eindeutig abzulesen.

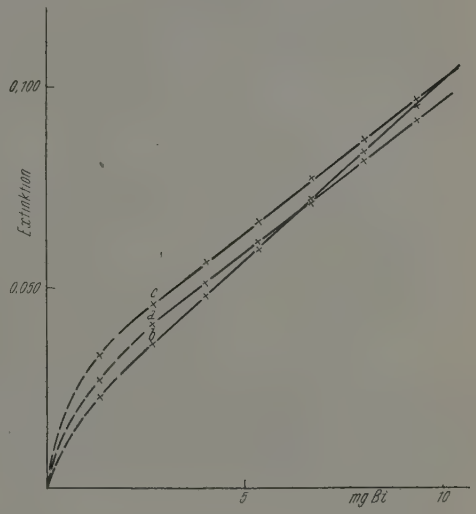


Abb. 2

c) Bestimmung des Wismuts neben Blei

Blei reagiert in saurer Lösung mit dem Reagens unter Bildung eines weißen, grobflockigen Niederschlages, der in konz. Reagenslösung löslich ist. In neutraler Lösung reagiert Blei mit dem Reagens ebenfalls unter Bildung des weißen Niederschlages, der jedoch sehr leicht im Überschuß des Fällungsmittels löslich ist. Aus diesem Grund wird die Bestimmung des Wismuts neben Blei in neutraler Lösung durchgeführt.

Die für diese Untersuchungen notwendigen Lösungen wurden wie folgt hergestellt:

In 1 bis 10 ml Wismutstandardlösung wurden je 5 g Bleinitrat aufgelöst und mit 5 ml 5%iger ÄDTA-Lösung versetzt. Nach Neutralisation mit 2-n Kalilauge und Zugabe des Phosphatpuffers und der Reagenslösung wurde mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Die Extinktionswerte dieser Lösungen stimmten mit jenen Werten, die bei Aufstellung der Eichkurve der reinen Wismutlösung gefunden wurden, vollständig überein.

d) Bestimmung des Wismuts neben Kupfer

Kupfer reagiert mit dem Reagens in saurer, neutraler und in ammoniakalischer Lösung unter Bildung eines grünschwarzen, flockigen Niederschlages, der nach einiger Zeit intensiv gelb wird. Durch ÄDTA wird die Fällung nicht verhindert, wohl aber durch Cyanidion. In Anwesenheit von Wismut kann zweiwertiges Kupfer nicht in den farblosen Kupfercyanidkomplex übergeführt werden. Vielmehr entsteht eine intensiv gelb gefärbte Verbindung. Einwertiges Kupfer jedoch kann in Anwesenheit von Wismut mit Kaliumcyanid maskiert werden.

Die Bestimmung des Wismuts neben Kupfer wurde auf folgende Weise durchgeführt:

In 1 bis 10 ml Wismutstandardlösung wurden je 1 g Kupfernitrat gelöst und mit 5 ml 5%iger ÄDTA-Lösung versetzt. Die Reduktion des zweiwertigen Kupfers wurde mit 5 ml 1%iger Hydrazinhydratlösung durchgeführt. Nach Zugabe von Kaliumcyanid, Phosphatpuffer und Reagenslösung wurde auf 100 ml aufgefüllt. Es wurden dieselben Extinktionswerte gefunden wie bei der Aufstellung der Wismuteichkurve.

e) Bestimmung des Wismuts neben Blei und Kupfer

Es wurden 1 bis 10 ml Wismutstandardlösung mit 1 g Bleinitrat und 1 g Kupfernitrat versetzt und die weitere Bestimmung des Wismuts wie bei der Bestimmung neben Kupfer durchgeführt. Die Extinktionswerte des Wismutkomplexes wurden durch die Anwesenheit von Blei und Kupfer nicht verändert.

Spektrophotometrische Bestimmung des Wismuts und des Kupfers

a) Absorptionskurven

Zur Aufstellung der Absorptionskurven wurde das Spektralphotometer PM Q II der Firma Carl Zeiss verwendet. Die Lösungen, die zur Ausmessung dienten, wurden wie folgt hergestellt:

1 ml der Wismut- bzw. der Kupferlösung mit einem Gehalt von 1 μg Bi bzw. Cu wird mit 1 ml 3-n Salpetersäure angesäuert und mit 1 ml einer 0,01-m Reagenslösung versetzt. Als Vergleichslösung diente Wasser bzw. eine Mischung von 1 ml Wasser, 1 ml 3-n Salpetersäure und 1 ml 0,01-m Reagenslösung. In Abb. 3 sind die Absorptionskurven des Reagens, des Wismut- und des Kupferkomplexes dargestellt. Das gestrichelt gezeichnete Kurvenstück erhält man bei Messung der Komplexe gegen das Reagens als Vergleichslösung.

b) Aufstellung der Eichkurve für die Bestimmung des Wismuts

Durch Verdünnen der Wismutstandardlösung wurden Lösungen mit den in Tabelle 2 angegebenen Konzentrationen hergestellt. Je 1 ml

Wismutlösung wurde mit 1 ml 3-n Salpetersäure und 1 ml 0,01-n Reagenslösung versetzt und die Extinktionen der Komplexe bei den Wellenlängen 380 nm bis 420 nm in der 10-mm-Küvette gemessen.

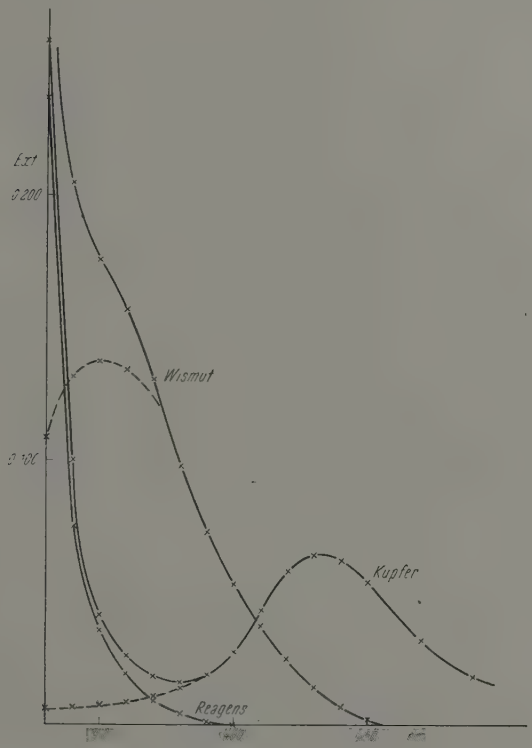


Abb. 3

Die Extinktionswerte sind gut reproduzierbar und unterliegen weder einer Zeitabhängigkeit noch einer Abhängigkeit von der Konzentration des Reagens und der Salpetersäure.

Bei Wellenlängen unter 380 nm ist das Gesetz von Lambert-Beer nicht erfüllt, da sich das Extinktionsmaximum mit steigender Wismutkonzentration nach größeren Wellenlängen hin verschiebt. Im Wellenlängenbereich von 380 bis 420 nm findet keine Maximumsverschiebung statt und die quantitative Bestimmung des Wismuts kann in diesem Wellenlängenbereich durchgeführt werden.

Tabelle 2

µg Bi^{3+}/ml	Extinktion				
	380 nm	390 nm	400 nm	410 nm	420 nm
250		1,90	1,40	0,970	0,610
125	1,24	0,980	0,725	0,475	0,288
62,5	0,645	0,510	0,370	0,236	0,137
31,25	0,320	0,255	0,185	0,115	0,065
15,6	0,160	0,130	0,094	0,060	0,034
7,8	0,081	0,062	0,044	0,029	0,016
3,9	0,040	0,028	0,022	0,014	0,008
1,95	0,019	0,014	0,011	0,007	0,004

c) Aufstellung der Eichkurve für die Bestimmung des Kupfers

Der Kupferkomplex besitzt bei 430 nm ein Maximum. Die Aufstellung der Eichkurve wurde bei dieser Wellenlänge vorgenommen und hierzu folgende Lösungen verwendet:

Tabelle 3

µg Cu^{2+}/ml	Extinktion
0,1	0,007
0,2	0,014
0,3	0,021
0,4	0,027
0,5	0,034
0,6	0,041
0,7	0,048
0,8	0,055
0,9	0,062
1,0	0,069
2,0	0,138

Durch Verdünnen einer Kupferstandardlösung wurden Lösungen verschiedener Konzentration hergestellt. Je 1 ml Kupferlösung wurde mit 1 ml 3-n Salpetersäure und 1 ml 0,2%iger Reagenslösung versetzt. Als Vergleichslösung diente eine Mischung von 1 ml Wasser, 1 ml Reagenslösung und 1 ml 3-n Salpetersäure. Die Meßergebnisse bei Verwendung der 10-mm-Küvette sind in Tabelle 3 angegeben.

Die Reproduzierbarkeit dieser Ergebnisse wurde überprüft und gleichzeitig festgestellt, daß keine Zeitabhängigkeit der Farbintensität des Kupferkomplexes auftritt. Auch die Konzentration des Reagens und der Salpetersäure ist ohne Einfluß auf die Extinktion.

Zusammenfassung

Das Ammoniumsalz der Glycindithiocarbaminsäure wurde erstmals dargestellt und die Reaktionen dieser Verbindung mit Kationen bei drei p_H-Werten beschrieben.

Die Reaktionen der Elemente Wismut und Kupfer sind für die kolorimetrische und spektrophotometrische Bestimmung dieser Elemente anwendbar. Durch Wahl geeigneter Komplexbildner kann Wismut neben sehr großen Mengen Blei und Kupfer bestimmt werden.

Weitere Verwendungsmöglichkeiten dieses Reagens sind gegeben. Darüber wird zu gegebener Zeit berichtet werden.

Summary

The ammonium salt of glycinedithiocarbamic acid has been prepared for the first time and a report is given of the reactions of this compound with cations at three p_H values.

The reactions of bismuth and copper are applicable for the colorimetric and spectrophotometric determination of these elements. By means of suitably chosen complexing agents, bismuth can be determined in the presence of large amounts of copper and lead.

Addition possibilities for using this reagent are given. A report on these will appear later.

Résumé

On a préparé pour la première fois le sel ammonium de l'acide glycinedithiocarbaminique et l'on a décrit les réactions de ce composé avec les cations pour trois valeurs de p_H. On peut appliquer les réactions des éléments bismuth et cuivre à leur dosage colorimétrique et spectrophotométrique. En choisissant un agent de complexation approprié on peut doser le bismuth à côté de très grandes quantités de plomb et de cuivre.

Il y a d'autres possibilités d'applications de ce réactif, dont il sera mentionné en temps utile.

Literatur

[1] *M. Delépine*, Bull. soc. chim. France (3) **27**, 588, 813 (1902); (4) **3**, 643, 652 (1908).

[2] *K. Gleu* und *R. Schwab*, Angew. Chem. **62**, 320 (1950).

[3] *H. Bode*, Z. analyt. Chem. **142**, 414 (1954); **143**, 182 (1954); **144**, 90, 165 (1955).

[4] *I. M. Chilton*, Analyt. Chemistry **26**, 940 (1954).

[5] *K. L. Cheng*, *R. H. Bray* und *S. W. Melsted*, Analyt. Chemistry **27**, 24 (1955).

[6] *E. Gagliardi* und *W. Haas*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 506, 864.

[7] *A. Musil* und *W. Haas*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 756.

[8] *A. Musil* und *W. Haas*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 481.

Aus der mikrochemischen Abteilung des chemisch-pharmazeutischen Institutes der Universität Pavia

Automatische Temperaturregelung des Kontaktofens für die Sauerstoffbestimmung nach Unterzaucher

Von

Antonio Campiglio

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Juli 1961)

Die Entwicklung einer Methode zur direkten Bestimmung des Sauerstoffgehaltes organischer Verbindungen durch *Schütze*[1] stellte einen wesentlichen Fortschritt in der organischen Elementaranalyse dar. Dieses Verfahren, das später von *Zimmermann*[2] und *Unterzaucher*[3] in den Mikromaßstab übertragen wurde, hat sich im letzten Jahrzehnt immer mehr verbreitet und ist in einer stets zunehmenden Zahl von mikroanalytischen Laboratorien im Routinegebrauch.

Neben einer Reihe anderer Faktoren (Quarz des Verbrennungsrohrs, Kontaktkohle, Jodreagens usw.), die die mikroanalytische Sauerstoffbestimmung beeinflussen[4], ist es von ausschlaggebender Bedeutung, die Temperatur des Kohlekontaktofens konstant zu halten[5,6]. Die empirisch ermittelte optimale Reaktionstemperatur, bei der das Boudouardsche Gleichgewicht zwischen Kohlendioxyd und Kohlenstoff einerseits, Kohlenmonoxyd anderseits völlig zugunsten des letzteren verschoben ist, liegt bei 1120° C. Diese Temperatur soll möglichst konstant gehalten werden, da Temperaturschwankungen über $\pm$ 5° C während der Ausführung einer Analyse das Gelingen der Bestimmung in Frage stellen.

Als wir in unserer mikroanalytischen Abteilung die Sauerstoffbestimmung einführten, stellten uns die sehr großen Spannungsschwankungen des elektrischen Netzstroms sofort vor das schwierige Problem, die Temperatur von 1120° C konstant zu halten. Die Spannung änderte sich im Laufe des Tages von 190 V bis 245 V und parallel dazu schwankte die Temperatur des Kontaktofens zwischen 1090 bis 1140° C. Die unter

diesen Bedingungen erhaltenen Sauerstoffwerte waren entweder zu tief oder zu hoch, so daß wir gezwungen waren, eine Lösung des Problems zu suchen.

Nach vielen erfolglosen Versuchen ist es uns endlich gelungen, eine Regelungsvorrichtung* zu entwickeln, die die Temperatur von 1120° C innerhalb ± 1° C konstant zu halten erlaubt.

Unter Verwendung dieses Temperaturreglers haben wir für Testsubstanzen die in der Tabelle 1 angeführten Werte gefunden. Die Bestimmungen wurden mit einer Apparatur** ausgeführt, die aus einem Mikroverbrennungsautomat der Firma Hösli und aus den nach *Unterzaucher* erforderlichen Glasteilen besteht; alle Glasteile sind durch Kugelschliffe miteinander verbunden, das Verbrennungsrohr besteht aus brasilianischem Quarz. Die Endbestimmung wurde maßanalytisch ausgeführt. Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, daß alle gefundenen Werte innerhalb ± 0,10% liegen.

Tabelle 1

Substanz	Einwaage mg	Sauerstoff %		
		gef.	ber.	Fehler
Benzoesäure	2,949	26,13	26,21	— 0,08
	1,804	26,17		— 0,04
	3,051	26,17		— 0,04
	3,272	26,22		+ 0,01
	1,920	26,25		+ 0,04
	3,149	26,24		+ 0,03
Pikrolonsäure	2,163	30,18	30,28	— 0,10
Vanillin	2,983	31,45	31,55	— 0,10
Mannit	1,536	52,67	52,70	— 0,03
	1,333	52,66		— 0,04
Oxalsäure*	0,873	76,11	76,15	— 0,04
	0,932	76,09		— 0,06

* Die Einwaagen der Oxalsäure wurden mit einer Ultramikrowaage Mettler UM 7 ausgeführt.

Regelungsvorrichtung

Die Abb. 1 zeigt die Regelungsvorrichtung, die im wesentlichen aus folgenden Teilen besteht:

1. aus einem potentiometrischen elektronischen Apparat mit Modulationsregelung (links unten in der Abb. 1), der den wesentlichen Teil der Vorrichtung bildet und *der automatischer Temperaturregler* ist. Dieser

* Die Vorrichtung kann von der Firma CAME (Milano, via Bellosio 15) geliefert werden.

** Die von uns verwendete Apparatur ist blindwertfrei.

ist mit einem Registrierapparat vereinigt, der eine Skala von 600 bis 1200° C mit Unterteilungen von 10° C besitzt. Auf dem Registrierpapier ist eine rote Linie vorhanden, die der Temperatur von 1120° C entspricht. Der Registrierapparat gestattet die ständige Kontrolle der Temperatur, deren Konstanz durch das Zusammenfallen der von der Schreibfeder gezeichneten Linie mit der roten Linie des Registrierpapiers angegeben wird;

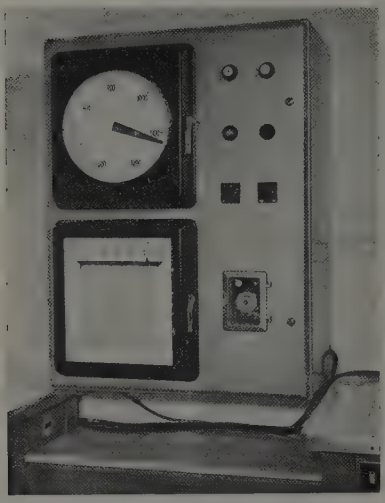


Abb. 1. Regelungsvorrichtung

2. aus einem potentiometrischen elektronischen Apparat, *der als Kontrollzeiger der Temperatur* dient (oben in der Abb. 1). Er besitzt eine große runde Skala von 600 bis 1200° C mit Unterteilungen von 5° C und erlaubt eine sofortige genauere Temperaturkontrolle des Kontaktofens;

3. aus einer elektrischen Schaltuhr (rechts unten in der Abb. 1), deren Aufgabe es ist, die gesamte Apparatur für die mikroanalytische Sauerstoffbestimmung zur vorherbestimmten Zeit ein- bzw. auszuschalten.

Die Temperaturmessung des Kontaktofens wird mit zwei Thermoelementen aus Pt—Pt—Rh 13% ausgeführt. Die beiden liegen an derselben Stelle genau in der Mitte des Kontaktofens: das eine ist mit dem automatischen Temperaturregler, das andere mit dem Kontrollzeiger der Temperatur verbunden.

Der automatische Temperaturregler und der Kontrollzeiger der Temperatur wurden sorgfältigst besonders für die Temperatur von 1120° C geeicht, so daß die Abweichung der beiden Angaben in keinem Fall $\pm$ 1° C überschreitet.

Automatischer Temperaturregler

Von der oben beschriebenen Vorrichtung ist der automatische Temperaturregler der interessanteste Teil. Es handelt sich, wie schon gesagt, um einen potentiometrischen elektronischen Apparat mit Modulationsregelung, dessen Schema aus der Abb. 2 zu ersehen ist.

In diesem Gerät ist der potentiometrische Stromkreis vom Brückentyp mit zwei Armen: der eine besteht aus einem veränderlichen Ni-Widerstand

und dient zur automatischen Korrektur der Raumtemperatur, der andere besteht aus einem Regelwiderstand und dient zur Regelung der elektromotorischen Kraft. Die EMK eines solchen Stromkreises, der mit einem gleichmäßigen und stabilisierten Strom gespeist wird, kann immer durch das Entgegenstellen der EMK eines im Apparat selbst vorhandenen Normalelements kontrolliert werden.

Der elektronische Teil des Apparats besteht im wesentlichen aus einem Verstärker und dem dazu gehörigen Umkehrmotor, deren Aufgabe

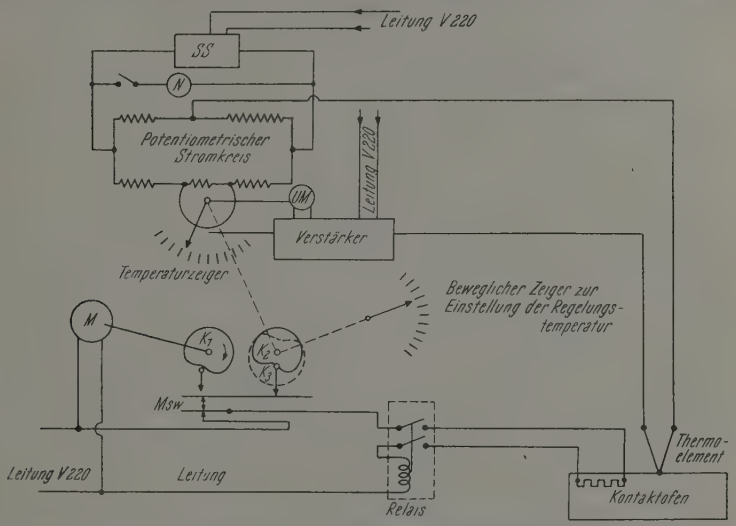


Abb. 2. Schema des automatischen Temperaturreglers
SS Stabilisierter Speiseapparat, *N* Normalelement, *UM* Umkehrmotor, *M* Motor, *Msw* Microswitch, K_1 K_2 K_3 Kämme

es ist, die EMK des Thermoelementes und die EMK des Potentiometers abzugleichen. Die Temperaturangabe wird durch die Verschiebung des vom Umkehrmotor betätigten Regelwiderstandes erzielt.

Mit der Modulationsregelung läßt sich die vorherbestimmte Temperatur von 1120° C konstant halten. Zu diesem Zweck nimmt ein Relais Impulse durch einen „microswitch" auf, der mittels eines Dreikammsystems betätigt wird. Der erste Kamm ist mit dem Regelwiderstand, der zweite mit dem beweglichen Zeiger für die vorherzubestimmende Temperatur verbunden; der dritte Kamm, der von einem Synchronmotor betätigt wird, steuert das Ausschalten des „microswitch". Die Dauer der dem „microswitch" gegebenen Impulse ist der Differenz zwischen der Temperatur im gegebenen Moment und der vorherbestimmten Temperatur proportional.

Es werden zirka 1 bis $1^1/_2$ Stunden benötigt, um die geforderte Temperatur von 1120° C zu erreichen. Danach wird sie durch den Temperaturregler konstant gehalten, der jede 8. Sekunde den Stromkreis für 2 Sekunden regelmäßig unterbricht.

Die beschriebene Vorrichtung hat nicht nur ihre Fähigkeit zur gewünschten Temperaturregelung des Kontaktofens bewiesen, sondern sie hat auch seit ihrer vor mehreren Monaten erfolgten Inbetriebnahme nicht die geringste Störanfälligkeit gezeigt. Sie hat außerdem den bemerkenswerten Vorteil, daß sie, wenn man sie nach längerem Stillstand wieder in Betrieb nimmt, sofort tadellos funktioniert.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. *P. Pratesi* für die freundliche Förderung dieser Arbeit und für die Überlassung einer finanziellen Beihilfe des Consiglio Nazionale delle Ricerche danken.

Zusammenfassung

Es wird eine Regelungsvorrichtung der Temperatur des Kohlekontaktofens für die mikroanalytische Bestimmung des Sauerstoffes nach *Unterzaucher* beschrieben, die die Temperatur von 1120° C im Kontaktofen innerhalb $\pm$ 1° C konstant zu halten erlaubt.

Summary

A controlling device for the automatic regulation of the temperature of the carbon contact furnace for the microanalytical determination of oxygen after *Unterzaucher* is described. It permits keeping the temperature in the contact furnace constant within $\pm$ 1° C at 1120° C.

Résumé

Description d'un dispositif de régulation de la température du four à remplissage de charbon pour le dosage micro-analytique de l'oxygène d'après *Unterzaucher*, permettant d'obtenir la température de 1120° C, constante à $\pm$ 1° C, dans le four à remplissage.

Literatur

[1] *M. Schütze*, Z. analyt. Chem. **118**, 245 (1939/40).
[2] *W. Zimmermann*, Z. analyt. Chem. **118**, 258 (1939/40).
[3] *J. Unterzaucher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 391 (1940).
[4] *R. Lévy*, Microanalyse organique élémentaire qualitative et quantitative. Paris: Masson. 1961. S. 86.
[5] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 320.
[6] *A. Hintermaier* und *R. Grützner*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 944.

Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice-Rybitví, ČSSR

Die Mikrobestimmung der Oxyäthylengruppe

Von

Karel Obruba

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 3. Juli 1961)

Bei der Lösung des Problems der quantitativen Trennung von Gemischen aus Polyäthylenglykolen und oxyäthylierten Aminen[1] waren wir genötigt, den Gehalt an Oxyäthylengruppen mikroanalytisch zu bestimmen.

In der Literatur sind hierfür einige Methoden beschrieben, die alle auf der Spaltung der Polyäthylenoxydverbindungen mittels siedender Jodwasserstoffsäure beruhen und deren Verlauf folgenden Gleichungen entspricht:

$$—(CH_2CH_2O)_x— + 2\,x\,HJ = x\,JCH_2CH_2J + x\,H_2O,$$

$$JCH_2CH_2J + HJ = CH_3CH_2J + J_2,$$

$$JCH_2CH_2J \xrightarrow{120°\,C} CH_2{=}CH_2 + J_2.$$

Bei der Halbmikromethode nach *Morgan*[2] wird das freigewordene Äthylen nach Absorption in Bromwasser bromometrisch bestimmt, Äthyljodid wird argentometrisch nach *Volhard* ermittelt. Die Summe von Äthylen und Äthyljodid entspricht dem Gehalt an Oxyäthylengruppen in der Probe. *Siggia*, *Stahl* und Mitarbeiter[3] bestimmen auf gewöhnlichem Wege die dem Oxyäthylengehalt entsprechende Jodmenge mit einer Standardlösung von Natriumthiosulfat. Bei der Mikromethode nach *Kainz*[4] wird das Äthyljodid argentometrisch mit Jodstärke als Indikator und das Äthylengas volumetrisch im Azotometer bestimmt.

Da die Kainzsche Methode sowohl hinsichtlich der Apparatur, als auch ihrer Durchführung nach recht anspruchsvoll ist, haben wir uns entschieden, die Methode von *Siggia*, die in ihrer ursprünglichen Durchführung verläßliche, wenn auch im Vergleich zur Theorie etwas zu niedrige Werte liefert, als Mikromethode auszuarbeiten. Beim Versuch, diese Bestimmung in vollkommen gleicher Weise im Mikromaßstab

auszuführen, haben wir wesentlich niedrigere Resultate erhalten. Dieses Manko entsteht nach unseren Beobachtungen durch Mitreißen einer kleinen Menge des bei der Spaltung mit Jodwasserstoffsäure entstandenen Jods, sogar durch einen schwachen Strom von inertem Gas (CO_2, N_2) durch den Rückflußkühler nach außen. Diesen negativen Fehler konnten wir durch Anschluß einer Kaliumjodidlösung an das offene Ende des Rückflußkühlers vollkommen beseitigen. Bei der vorliegenden Methode wird also sowohl das im Reaktionsgefäß und an den Wänden des Kühlers befindliche Jod bestimmt, als auch das in der Jodidvorlage gelöste Jod.

Tabelle 1. Analyse von Äthylenoxydverbindungen

Substanz	Wassergehalt in % (A)	% Oxyäthylen			
		ber.	korr. nach (A)	gef.	Mittelwert
Äthylenglykol	3,25	70,96	68,66	67,56 67,84 68,40	67,93
Diäthylenglykol	1,57	83,02	81,72	81,69 81,17 81,23	81,36
Triäthylenglykol	1,90	88,00	86,21	85,65 85,83 86,58	86,02
Äthylenglykolmonoäthyläther	0,22	48,88	48,77	47,89 47,97 48,85	48,13
Diäthylenglykolmonoäthyläther	0,08	65,66	65,62	64,72 65,14 65,45	65,13
Äthylenglykol-2-äthylbutyläther	—	30,12	30,12	29,50 30,35 30,67	30,16
Addukt DDA[b] 2 EO	—	32,18	32,18	0	0
Addukt DDA 4 EO	—	48,74	24,37[a]	24,86 25,13 25,71	25,23
Addukt DDA — 11 EO	—	72,33	59,18[a]	59,28 59,52 60,11	59,63
Addukt ODA[b] — 19 EO	—	75,84	67,67[a]	67,65 68,04 68,12	67,90

[a] Gehalt an Oxyäthylengruppen gebunden an Sauerstoff.
[b] DDA = Dodecylamin, ODA = Oktadecylamin.

In dieser Art wurde eine Reihe reiner Polyglykole und Polyglykoläther analysiert und auch einige oxyäthylierte Amine, über deren Bestimmung in der Literatur nur sehr mangelhafte Angaben zu finden sind. Das Addukt des Dodecylamins mit 2 Molekülen Äthylenoxyd ist ein chemisch reiner Stoff, die übrigen oxyäthylierten Amine sind technisch rein.

Durch Beobachtung der zur quantitativen Freisetzung des Jods nötigen Reaktionszeit stellten wir in Übereinstimmung mit *Kainz* fest, daß für Äthylenglykol mit Jodwasserstoffsäure eine Siedezeit von 10 Minuten genügt, während Polyglykoläther 45 bis 60 Minuten erfordern. Bei der Analyse von Verbindungen, die eine Oxyäthylengruppe gebunden an Stickstoff enthalten, wurde die Angabe von *Siggia*[3] bestätigt, daß unter den Bedingungen der Analyse bloß die O-Äthylenoxyd/Äther-Bindung gespalten wird, während die N-Äthylenoxyd/Imin-Bindung unangegriffen bleibt. Die Analyse der Äthylenoxyd-Addukte der primären Amine gab daher um zwei Oxyäthylengruppen zu niedrige Resultate, die Analyse der Äthylenoxyd-Addukte der sekundären Amine eine Oxyäthylengruppe zu wenig. Diese Resultate sind in der Tabelle 1 verzeichnet.

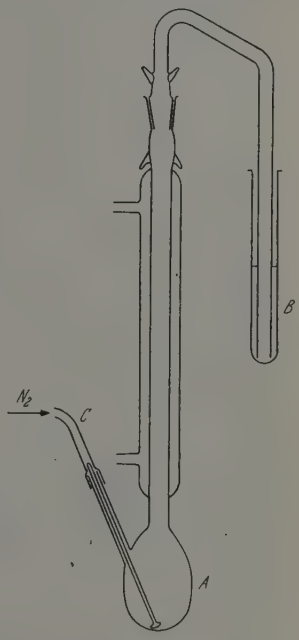


Abb. 1. Apparatur zur Mikrobestimmung der Oxyäthylengruppe
A Reaktionskölbchen, *B* Flüssigkeitsabschluß (mit 20%iger Kaliumjodidlösung), *C* Kautschukschlauch für die Stickstoffzuführung

Experimenteller Teil

Apparatur

Die Spaltung mit Jodwasserstoffsäure wird in einem 50-ml-Kolben ausgeführt, der für die Zuführung des inerten Gases und die Einführung des Mikrokölbchens mit der zu analysierenden Substanz einen seitlichen Ansatz trägt. An den Kolben ist ein Liebig-Rückflußkühler von 30 cm Länge angeschmolzen, dessen oberes Ende mittels eines Schliffes mit einem zweimal gewinkelten Ableitungsrohr verbunden ist, das in ein Reagensglas mit 5 ml 20%iger Kaliumjodidlösung (Abb. 1) eingetaucht ist.

Reagenzien

Jodwasserstoffsäure, $d = 1{,}7$, mit einem minimalen Gehalt an freiem Jod. Wir verwendeten reine Jodwasserstoffsäure der Firma Lachema

(ČSSR) mit einem Jodgehalt, der 0,6 bis 1 ml 0,05-n Natriumthiosulfat pro Milliliter Säure äquivalent war. Der Gehalt an Jod steigt nach Öffnen der Flasche rasch an, deshalb wird empfohlen, die Säure in kleinen paraffinierten Flaschen aufzubewahren.

Kaliumjodidlösung, 20%ig (aufzubewahren in braunen Flaschen);
Natriumthiosulfat, 0,05-n;
Stärkelösung.

Durchführung der Analyse

5 bis 9 mg in einer Glaskapillare eingewogene Substanz werden in die Apparatur gebracht, und mit der Pipette 3 ml Jodwasserstoffsäure zugegeben; mit einem Glasstab, den man im Kolben beläßt, wird die Kapillare zerbrochen. Das Reagensglas mit 5 ml Kaliumjodidlösung wird angeschlossen und die Stickstoffzuleitung mit einem kleinen Kautschukschlauch angeschlossen. Durch einen stärkeren Stickstoffstrom wird die Luft aus der Apparatur verdrängt und nach 5 Minuten der Gasstrom auf eine Blase in 2 bis 3 Sekunden eingestellt. Dann beginnt man das Diäthylenglykolbad auf 150 bis 160° C zu erwärmen und hält es 60 Minuten bei dieser Temperatur. Nach Beendigung der Spaltung wird die Stickstoffzufuhr gesperrt und das Heizbad abgestellt. Dadurch entsteht in der Apparatur ein Unterdruck und die Kaliumjodidlösung wird in den Reaktionsraum eingesaugt, wobei praktisch alles Jod, das im Kühler aufgefangen wurde, gelöst wird. Der Inhalt der Apparatur und der Jodidvorlage wird quantitativ mit dest. Wasser in ein Titrationsgefäß gespült. Zu der erhaltenen Lösung wird Stärkelösung zugesetzt und mit 0,05-n Natriumthiosulfat bis zum Verschwinden der Farbe titriert. Bei Gegenwart eines in Wasser unlöslichen Restes im Kolben (bei der Analyse von oxyäthylierten Aminen) wird dieser nach Abgießen der Hauptmenge des Reaktionsgemisches in einigen Milliliter Methanol aufgelöst, die Lösung wird in einen zweiten Titrationskolben gebracht, mit Wasser verdünnt und auf normale Weise das Jod titriert. Der Verbrauch an Natriumthiosulfat wird der Menge der Hauptbestimmung zugezählt. In gleicher Weise wird ein Blindversuch ausgeführt.

1 ml 0,05-n Natriumthiosulfat entspricht 1,1013 mg CH_2CH_2O.

Herrn Dipl.-Ing. *J. Simandl* danken wir für die anregende Diskussion und die Überlassung von oxyäthylierten Aminen. Herrn Dipl.-Ing. *J. Kamiš* danken wir für die Überlassung von Proben reiner Polyglykoläther. Die Wasserbestimmung nach *K. Fischer* führte Herr *Z. Netušil* aus.

Zusammenfassung

Es wurde eine Mikromethode für die Bestimmung von Oxyäthylengruppen ausgearbeitet. Das Prinzip der Methode beruht darauf, daß Äthylenoxydverbindungen beim Sieden mit Jodwasserstoffsäure neben

anderen Produkten eine äquivalente Menge Jod liefern, die durch Titration mit Natriumthiosulfat bestimmt wird.

Es wurde eine einfache Apparatur erprobt, die selbst geringe Jodverluste verhindert.

Summary

A micromethod has been worked out for the determination of oxyethylene groups. Its principle is based on the fact that on boiling with hydriodic acid, the ethylene oxide compounds yield, along with other products, an equivalent quantity of iodine, which can be measured by titration with sodium thiosulfate.

A simple apparatus has been tested, which prevents the loss of even slight amounts of iodine.

Résumé

On a mis au point une microméthode pour doser les groupes oxéthyles. Le principe de la méthode repose sur le fait que les composés de l'oxyde d'éthylène, portés à l'ébullition avec de l'acide iodhydrique, libèrent, à côté d'autres produits, une quantité équivalente d'iode que l'on titre par le thiosulfate de sodium.

On a expérimenté un appareil simple qui empêche les pertes en iode, même faibles.

Literatur

[1] *K. Obruba*, Coll. Czechoslovak. Chem. Commun., im Druck.

[2] *P. W. Morgan*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **18**, 500 (1946).

[3] *S. Siggia, A. C. Starke* Jr., *J. J. Garis* Jr., und *C. R. Stahl*, Analyt. Chemistry **30**, 115 (1958).

[4] *G. Kainz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 254.

Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire, Mol-Donk, Belgium

The Separation of In, Sn, and Sb by Liquid-Liquid Extraction

By

N. Kosaric* and G. Leliaert †

With 1 Figure

(Received May 29, 1961)

Introduction

A rapid method for the quantitative separation of In, Sn and Sb from each other is often required for radiochemical studies of fission product mixtures. *Diels* et al.[1] describe a new liquid-liquid extraction method for separation of As(V) and Sb(V). Extractions are made by means of isoamylacetate from 8 *N* HCl solution. The extraction of Sn(IV) into isoamylacetate is not described in the literature. The results of *Freiser* and *Morrison*[2] show that Sn(IV) and Sn(II) are partially extracted into diethylether from HCl solutions.

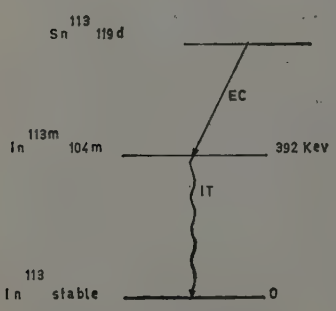


Fig. 1. Decay Scheme of ^{113}Sn

The separation of Sb(III) and As(III) by liquid-liquid extraction with nonpolar solvents such as benzene and CCl_4 is described by *Diels* et al.[1]. In(III) and Sn(IV) are well extracted from a HI medium with diethylether[2]. According to *Kitahara*[3] quantitative extraction of Sb(III) can be obtained from 6.9 molar HI into ethyl ether.

It seemed worthwhile to determine the extraction characteristics of In, Sb and Sn in different solvent types in order to obtain an adequate Sn—Sb—In separation method.

* On leave from "Natron" Maglaj-Yugoslavia. This author wishes to acknowledge his gratitude to the C. E. N., Mol-Donk, for having made possible this radiochemical study.

Experimental

Tracers

The extraction of Sn(IV) was investigated by means of ^{113}Sn tracer* ($t_{\frac{1}{2}} = 119\ d$). Gamma-ray spectrometric analysis revealed the presence of ^{119m}Sn ($t_{\frac{1}{2}} = 245\ d$) and of ^{125}Sb ($t_{\frac{1}{2}} = 2.0\ y$) the latter formed by:

$$^{124}Sn\ (n, \gamma)\ ^{125}Sn \xrightarrow[10\ d]{\beta} {}^{125}Sb.$$

As can be seen from Fig. 1 the ^{113}Sn activity may be measured using the 392 keV gamma transition of the ^{113m}In daughter. In order to reach equilibrium in both phases after extraction, activities are measured one day after separation. It seemed possible to obtain simultaneous results on In(III) and Sn(IV) extraction by double measurements. Immediately after extraction, the distribution coefficient K for In(III) can be derived and, after equilibrium has been attained, K for Sn(IV) is determined. The extraction of Sb(V) is measured by means of ^{122}Sb—^{124}Sb tracers, obtained by neutron irradiation of Sb powder. The metallic Sb was dissolved in a small amount of HCl ($d = 1.19$) with addition of one drop of HNO_3 ($d = 1.40$).

In(III) extractions have been performed using ^{116m}In ($t_{\frac{1}{2}} = 54\ m$) produced by neutron irradiation of a few milligrams of In foil. ^{113m}In can also be used with success especially since milking of this carrier-free tracer from long-lived ^{113m}Sn is feasible.

Extraction of Sn(IV) and Sb(V) by Isoamyl Acetate

To determine the distribution ratio D, 10 ml of aqueous solution of stepwise increasing HCl concentrations were pipetted into separatory funnels. To these was added 0.2 ml of tracer solution. After homogenization of the aqueous layer, 10 ml of the organic solvent were added without pre-equilibration with the acid. The funnels were shaken by hand for 3 minutes. After good separation of both phases was obtained, 4 ml fractions of either phase were usually transferred into glass vials fitting in a well-type NaI-crystal. Measurements were made after one day, *i. e.* when radioactive equilibrium had been attained. Changes of volume were read directly on each funnel. D values are calculated from the activity data as follows:

$$D = \frac{C_o}{C_w} = \frac{A_o}{A_w},$$

* Supplied by the Radioisotope Section of C. E. N., Mol-Donk, Belgium.

where A_o and A_w are the measured activities for equal quantities of both phases. The separation factor β of two elements is given by the ratio of the corresponding D values.

The results for Sn(IV) and Sb(V) are given in Table I.

Table I. Sn(IV) and Sb(V) Extraction by Isoamyl Acetate from HCl solutions

HCl (M)	D Sn(IV)	D Sb(V)	β Sb/Sn
1.15	0.11	0.019	0.17
2.30	0.21	0.18	0.85
3.46	0.31	0.45	1.45
4.60	0.46	2.67	5.8
5.75	0.54	16.6	30.8
6.9	0.73	69.4	95
8.3	0.93	91.0	98
9.2	1.17	117	100
10.4	1.75	135.0	77
11.5	2.78	182.0	65

As can be seen from Table I, the maximum separation factor $\beta \frac{\text{Sb}}{\text{Sn}}$ is obtained when using 8 to 9 molar HCl solution. The extraction constant of Sn(IV), however, reaches too high values at these HCl concentrations. The optimum separation is obtained by extraction from 7 molar HCl solution and threefold washback of the organic layer with 7 N HCl solution. This method finds a practical application in the purification of ^{125}Sb and ^{113}Sn tracers.

Extraction of In(III), Sn(IV), and Sb(III) from Hydroiodic Acid by Isopropylether and Benzene

The same extraction procedure was applied to the investigation of In(III), Sn(IV), and Sb(III) extraction constants in the systems HI—organic solvent, at increasing concentrations from 1.0 up to 7.6 molar HI. Chloroform was found to be a less useful solvent than benzene, as no good phase separation was obtained for the system 4 to 5 N HI—$CHCl_3$. Results obtained by extraction with benzene and isopropylether are summarized in Tables II and III.

As can be seen from Table II, selective separation of Sn(IV) is obtained by extraction from hydriodic solution. The best results are found at 4 to 6 molar acid. The separation procedure is fairly rapid and quantitative. It can be used, therefore, in the separation of short-lived fission products. The separation of Sn(IV) as iodide by benzene is also of interest in the activation analysis of this element in organic material; however, a subsequent separation of Sn(IV) from As(III) would be needed.

Table II. Extraction of In(III), Sn(IV) and Sb(III) from HI Solutions by Benzene

HI (*M*)	*D* Sn(IV)	*D* Sb(III)	*D* In(III)
1.0	0.6	0.32	0.00019
2.0	18.6	0.07	0.001
3.0	65	0.011	0.0031
4.0	79 ± 3	0.005	0.004
5.0	96 ± 4.5	0.004 ± 0.0005	0.0065 ± 0.0008
6.0	106 ± 5	0.003	0.030
7.6	90 ± 4	—	

As can be seen from Table III, the extraction of In(III) is very selective at low hydriodic acid concentration. The separation factors β In/Sn and β In/Sb, both exceed 2000 for extractions with 1 molar HI. At higher HI concentrations the selective separation of In and Sn from Sb is possible. When Sn is separated by benzene extraction from 4 *N* HI, a second extraction by isopropylether allows the separation In—Sb.

Table III. Extraction of In(III), Sn(IV), and Sb(III) from HI Solutions by Isopropyl Ether

HI(*M*)	*D* Sn(IV)	*D* In(III)	*D* Sb(III)	In/Sb
1.0	0.084	180	0.088	2.050
2.0	0.49	1430	0.107	13.400
3.0	37	5500	0.063	87.000
4.0	316	4900	0.074	66.000
5.0	633	4129	0.170	24.000
6.0	three phases, bad separation			

Summary

The extraction behaviour of In, Sn and Sb in HI and HCl media has been investigated and several separation procedures have been developed. Removal of Sb(V) from Sn(IV) is accomplished by extraction of Sb(V) from 7 *M* HCl solution with isoamylacetate. Selective removal of Sn(IV) or In(III), or both, from Sb(V) is effected by extraction with benzene or isopropylether from HI solutions. The extractions are quite simple, rapid and efficient and therefore useful in the study of short-lived fission products.

Zusammenfassung

Das Verhalten von In, Sn und Sb bei Extraktion aus jodwasserstoffsaurem bzw. salzsaurem Milieu wurde untersucht und einzelne Trennungsverfahren ausgearbeitet. Die Trennung von Sb(V) und Sn(IV) erfolgt durch Extraktion des Antimons aus 7-m Salzsäure mit Isoamylacetat. Die selektive oder

gemeinsame Trennung der Ionen Sn(IV) und In(III) von Sb(V) gelingt durch Extraktion mit Benzol oder Isopropyläther aus jodwasserstoffsaurer Lösung. Diese Extraktionen sind einfach, rasch durchführbar und wirksam und daher geeignet für die Untersuchung kurzlebiger Spaltprodukte.

Résumé

On a étudié le comportement vis-à-vis de l'extraction de In, Sn et Sb dans les milieux HI et HCl et l'on a développé plusieurs procédés de séparation. On a réalisé la séparation de Sb(V) d'avec Sn(IV) par extraction de Sb(V) par l'acétate d'isoamyle à partir d'une solution HCl 7 *M*. On a effectué la séparation sélective de Sn(IV) ou de In(III), ou des deux, d'avec Sb(V), par extraction par le benzène ou l'éther isopropylique à partir des solutions HI. Les extractions sont très simples, rapides et efficaces, et par conséquent d'une grande utilité dans l'étude des produits de fission à courte durée de vie.

Literature

[1] *P. Diels, D. Decat,* and *G. Leliaert,* to be published.

[2] *G. H. Morrison* and *H. Freiser,* Solvent Extraction in Analytical Chemistry. New York: Wiley. 1957.

[3] *S. Kitahara,* Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) **24**, 454 (1948).

Aus dem Institut für Kernforschung der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Řež bei Prag

Eine Universalapparatur für gasometrische Mikrobestimmungen

Von

Břetislav Buděšínský

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 3. Juli 1961)

Für gasometrische Bestimmungen wurde schon eine Reihe von Apparaturen beschrieben[1–5]. Die bisherige Entwicklung zeigt, daß man die grundsätzlichen Anforderungen an eine ideale Apparatur in folgende vier Punkte zusammenfassen kann:

1. Minimum an totem Raum;
2. minimale Anzahl von Schliffverbindungen;
3. gute Thermostatisierung;
4. Unabhängigkeit des Arbeitsganges der Apparatur vom Außendruck.

Alle diese Forderungen hat keine bisher konstruierte Apparatur in befriedigender Weise erfüllt. Bei der Suche nach einer solchen Apparatur haben wir bald erkannt, daß man zur Erfüllung der oben angegebenen vier Punkte das bisherige klassische volumetrische oder manometrische Prinzip der Bestimmung verlassen muß. Die Lösung des Problems liegt nur in einer Bestimmung, die so durchführbar ist, daß Volumen und Druck veränderlich sind.

Experimenter Teil

Beschreibung der Apparatur und ihre Funktion

Die oben angegebenen Bedingungen hat die in Abb. 1 wiedergegebene Apparatur erfüllt.

Sie besteht aus einem Reaktionsraum A (Volumen v_A), einer Meßkapillare B (Durchmesser d) und einem Kompressionsraum C (Volumen v_C). Der Reaktionsraum ist einerseits zum Durchleiten von Gasen mit dem Eintrittshahn H_1 und dem Austrittshahn H_2, anderseits zum Einbringen

der Probe mit einem Einwaageschiffchen S mit Schliff versehen. Auf dem Boden des Reaktionsraumes befindet sich ein magnetischer Rührer. An der Meßkapillare ist eine Millimeterskala angebracht. Der rechte Schenkel der Kapillare ist mit einer gefärbten Flüssigkeit (z. B. Dibutylphthalat mit Methylviolett) gefüllt. Die ganze Apparatur ist in einen wasserdichten Plexiglasmantel so eingebaut, daß die Hähne H_1 und H_2 von oben und das Schiffchen S von der Seite zugänglich sind. Der Schliff des Schiffchens ist durch die an dem Plexigefäß befestigten Stahlfedern oder starken Gummi gesichert. Zur Konstanthaltung der Temperatur wird das Mantelgefäß mit Wasser aus einem Ultrathermostaten gespeist.

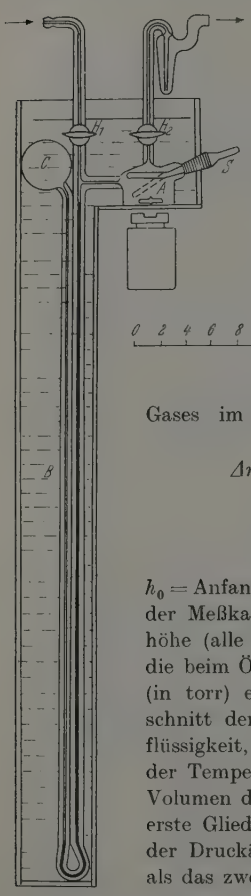


Abb. 1

Die Veränderung der Gasmenge im Reaktionsraum A läßt sich an der Höhe der Flüssigkeitssäule in der Meßkapillare erkennen. Für die Zustandsgrößen des Gases im Reaktionsraum A gilt folgende Beziehung:

$$\Delta n = \pm \frac{(h - h_0)}{81{,}4\ T} \left(1 + \frac{0{,}0814\ T L_T\ v_L}{v_A}\right) \cdot \left[\frac{1{,}316\ p_s\ q\ (v_A + v_C)}{v_C - q\ (h_0 + h - 2\ h_s)} + 2\ \varrho\ v_A\right]. \qquad (1)$$

h_0 = Anfangshöhe der Flüssigkeitssäule im rechten Schenkel der Meßkapillare, h = Endhöhe und h_s = sog. Standardhöhe (alle Größen in Zentimetern), das heißt jene Höhe, die beim Öffnen des Reaktionsraumes dem Außendruck p_s (in torr) entspricht. T = Absoluttemperatur, q = Querschnitt der Meßkapillare (in cm²), ϱ = Dichte der Meßflüssigkeit, L_T = Löslichkeit des Gases (in mMol/ml) bei der Temperatur T in der Reaktionslösung und v_L = das Volumen der Reaktionslösung (alle Volumina in ml). Das erste Glied in der eckigen Klammer der Gl. (1) entspricht der Druckänderung und ist gewöhnlich mehrfach größer als das zweite Glied, das der Volumenänderung entspricht.

Die Genauigkeit der Bestimmung, die man mit Hilfe der Apparatur erzielen kann, ist von einigen Faktoren abhängig. Erstens ist, wie man aus Gl. (1) sieht, die Höhendifferenz der Flüssigkeitssäule in der Meßkapillare von deren Durchmesser abhängig. Weiters ist gute Temperaturkonstanz und die einem

Überdruck von etwa 0,05 bis 0,06 Atm. genüge leistende Dichtheit der Apparatur von größter Wichtigkeit.

Läßt man bei der Ablesung der Meßflüssigkeitshöhe den Fehler Δh zu, so ist der brauchbare Durchmesser d der Kapillare durch folgende Formel gegeben:

$$|v_A - v_C| = \frac{68{,}4\,\pi\,d^2\,\Delta h}{E}, \tag{2}$$

worin E die Genauigkeit der Temperatureinhaltung bedeutet.

Die Kompressibilitätsbedingung ist durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$v_C = \frac{\pi\,d^2\,p_s\,(h_{\max} - h_{\min})}{4\,\Delta p}, \tag{3}$$

Δp bedeutet entsprechenden Überdruck.

Durch die Gln. (1) bis (3) sind auch die Konstruktionselemente der Apparatur gegeben. Einige Beispiele günstiger Kombinationen der Konstruktionselemente sind in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1. Konstruktionsparameter der Apparatur für $\Delta h = 0{,}1$ cm; $\Delta p = 3{,}8$ torr; $p_s = 760$ torr

d in cm	$v_A - v_C$ (in ml) für $E = 0{,}1$ °C	$h_{\min} - h_{\max}$ (in cm)		
		10	30	50
		für v_C (in ml)		
0,05	0,535	0,392	1,178	1,96
0,10	2,14	1,57	4,71	7,85
0,20	8,55	6,28	18,85	31,4
0,30	19,3	14,2	42,6	71,0
0,50	53,5	39,2	117,8	196

Arbeitsverfahren

Für die möglichst allgemeine Anwendung gasometrischer Bestimmungen ist es zweckmäßig, zwei Apparaturen zu verwenden; eine für Bestimmungen des aktiven Wasserstoffs, eine andere für alle übrigen Bestimmungen. Bei der Apparatur mit einem Manometerarbeitsvolumen von etwa 2 ml und $h_{\max} - h_{\min} = 50{,}0$ cm verfährt man folgendermaßen:

In das Schiffchen S wägt man etwa 0,05 bis 0,01 mMol (bezogen auf die entwickelte oder verbrauchte Gasmenge) des zu analysierenden Stoffes ein. Flüssigkeiten wägt man in sehr dünnwandigen Kapillaren ein. In den Reaktionsraum A trägt man die nötige Menge Reaktionslösung (Lösung von Lithiumalanat, Katalysator, Säure usw.) ein. Ist die Temperatur des Thermostaten mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}1$° C

eingestellt, so legt man das Schiffchen *S* ein. Wenn nötig (das heißt bei Bestimmung des aktiven Wasserstoffs oder bei katalytischer Hydrierung), leitet man durch die Apparatur zur Verdrängung der Luft das entsprechende Gas (Wasserstoff, Stickstoff usw.) mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,1 ml/sek. Dies dauert etwa 15 Minuten. Dann stellt man die Höhe der Manometerflüssigkeit auf die geeignete Marke ein, das heißt bei gasverbrauchenden Bestimmungen füllt man den Manometer mit Gas, bei gasentwickelnden Bestimmungen verdrängt man das Gas aus dem Manometer. Dann beobachtet man, ob die Höhe der Meßflüssigkeit konstant bleibt, und prüft damit die Temperaturkonstanz und den gasdichten Verschluß der Apparatur. Durch 15 Minuten darf keine Veränderung eintreten. Bei Hydrierungen sättigt man in dieser Phase den Katalysator mit Wasserstoff, bis sich wieder während der angegebenen Zeit die Flüssigkeitshöhe nicht mehr ändert. Die Sättigungszeiten sind verschieden, je nach der Natur des Katalysators und des Lösungsmittels. Nach der Katalysatorsättigung muß man wieder die Meßkapillare mit

Tabelle 2. Einige Beispiele gasometrischer Bestimmungen

Substanz	Einwaage mg	Reaktionsmilieu	Gemessenes Gas	mg gef.	Fehler %
Mg	1,532	5% HCl	H_2[a]	1,528	— 0,26
	1,044			1,039	— 0,48
	0,573			0,570	— 0,50
	1,456	20% CH_3COOH		1,451	— 0,34
	0,988			0,985	— 0,30
	0,495			0,493	— 0,40
$BaCO_3$	15,632	5% HCl	CO_2[b]	15,585	— 0,30
	11,218			11,188	— 0,27
	8,327			8,306	— 0,31
$(CH_3COO)_2UO_2$	30,235	50% CH_3COOH	H_2[a]	30,133	— 0,33
	25,614	+ Pt-Katalysator		25,510	— 0,43
	20,387			20,301	— 0,42
$UO_3 \cdot H_2O$	25,424	85% H_3PO_4	H_2[a]	25,323	— 0,40
	20,621	+ Pt-Katalysator		20,510	— 0,43
	18,635			18,602	— 0,18
o-$HOC_6H_4NO_2$	3,256	98% CH_3COOH	H_2[a]	3,246	— 0,31
	2,834	+ Pt-Katalysator		2,842	+ 0,28
	2,042			2,033	— 0,44
C_6H_4COOH	8,421	H_4LiAl in	H_2[a]	8,421	± 0,00
	6,077	Dibutyläther		6,069	— 0,21
	4,331			4,320	— 0,25

[a] Berechnet ohne Rücksicht auf die Gaslöslichkeit.
[b] Berechnet mit Rücksicht auf die Gaslöslichkeit.

Gas auffüllen. Durch Drehen des Schiffchens im Schliff bringt man die Probe in die Reaktionslösung ein. Im Falle einer Flüssigkeitsanalyse beschleunigt man in diesem Augenblick den magnetischen Rührer, bis die Kapillare zerbricht. Dann beobachtet man wieder die Flüssigkeitshöhe im Manometer und liest ab, wenn sie sich durch 15 Minuten nicht mehr ändert. Das Resultat berechnet man nach Gl. (1). Gleich nach der Bestimmung wird der Reaktionsraum mit Hilfe einer Absaugpipette gereinigt.

Die Gl. (1) vereinfacht sich für Bestimmungen, bei denen die Löslichkeit des Gases in der Reaktionslösung vernachlässigbar klein ist. Für 5 ml Reaktionslösung ist dieses Kriterium durch eine Gaslöslichkeit von $7{,}5 \cdot 10^{-4}$ mMol/ml (bei 25° C und 760 torr) gegeben.

Einige Ergebnisse verschiedener Bestimmungen sind in der Tabelle 2 angeführt.

Schlußwort

Diese Ergebnisse bestätigen die Berechtigung der theoretisch abgeleiteten Konstruktionsparameter und damit auch die breite Anwendbarkeit der Apparatur. Genaue Werte der Parameter für die Gl. (1) bestimmt man entweder gravimetrisch oder empirisch mittels einer Reihe von Bestimmungen einer Testsubstanz (z. B. Mg). Der Fehler der Bestimmungen ist nicht größer als $\pm$ 0,5% absolut.

Brauchbare Verhältnisse der Konstruktionsparameter erreicht man am leichtesten durch passende Wahl des Volumens der Reaktionslösung.

Zusammenfassung

Auf Grund mathematisch abgeleiteter Konstruktionsparameter wurde eine universell anwendbare Apparatur für gasometrische Bestimmungen vorgeschlagen. Einige Grundforderungen, wie minimaler toter Raum, minimale Anzahl von Schliffverbindungen, gute Temperaturkonstanz und Unabhängigkeit des Arbeitsverfahrens vom Barometerdruck, sind bei der angegebenen Apparatur in hervorragendem Maße erfüllt. Deren universelle Anwendbarkeit wurde mit einer Reihe verschiedener Bestimmungen erprobt. Deren absoluter Fehler übersteigt nicht $\pm$ 0,5%.

Summary

A universally applicable apparatus for gasometric determination has been proposed; it was developed on the basis of mathematically derived construction parameters. Several basic demands, such as minimal dead space, minimal number of ground joints, good temperature constance, and independence of the operational procedure from barometric pressure are achieved in high degree in the apparatus described here. Its universal applicability was tested in a variety of determinations. The absolute error does not exceed $\pm$ 0.5%.

Résumé

On propose un appareil universellement applicable pour les dosages gazométriques, en se fondant sur des paramètres de construction, dérivés mathématiquement. L'appareil présenté remplit certaines conditions fondamentales pour les principales mesures, comme le volume mort minimal, le nombre minimal de pièces constituantes, une bonne constance de la température et l'indépendance du procédé vis-à-vis de la pression atmosphérique. On a contrôlé son applicabilité universelle par une série de dosages variés. L'erreur absolue ne dépasse pas $\pm$ 0,5%.

Literatur

[1] *R. Kuhn* und *E. Möller*, Angew. Chem. **47**, 145 (1934).
[2] *W. Lüttgens* und *E. Negelein*, Biochem. Z. **269**, 177 (1934).
[3] *B. Buděšinský*, Coll. Czechoslov. Chemic. Commun. **24**, 2948 (1959).
[4] *K. Hozumi*, J. Pharm. Soc. Japan **80**, 410 (1960).
[5] *J. Horáček* und *J. Pechanec*, Coll. Czechoslov. Chemic. Commun., **26**, 1805 (1961).

Aus der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe

Papierchromatographie in kleinem Maßstab

(Kurze Mitteilung)

Von

Erwin Winter

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 22. März 1961)

Zur Ausführung papierchromatographischer Untersuchungen mit geringen Probemengen bzw. kleinen Papierstreifen haben *Rockland* und *Dunn*[1] ein Reagensrohrgerät unter Verwendung konischer Papierstreifen angegeben, das in derselben Form, jedoch mit Schliffstopfen von *Gorbach*[2] übernommen wurde. *Miller* und *McColloch*[3] sowie *Blumenthal*[4] verwendeten rechteckige Papierstreifen, die mit Glasgewichten beschwert waren. Konische Papierstreifen haben, abgesehen vom unbequemen Zuschneiden, den Nachteil, daß sie im Reagensrohr sehr sorgfältig zentriert werden müssen, um ein Aufsteigen des Fließmittels zwischen Glaswand und Papier zu verhüten. Dies gelingt zwar durch die Anwendung von Glasgewichten, die für einen entsprechenden Abstand sorgen, jedoch erschwert deren Handhabung das Verfahren.

Diese Nachteile lassen sich beseitigen, wenn man entweder das Reagensrohr am verschlossenen Ende zu einer kleinen Kugel aufbläst (Abb. 1*a*) oder wenn man das Papier in einer Spitze enden läßt (Abb. 1*b*). Beim ersten Verfahren, das im Gebrauch einfacher ist, bringt man an

ein möglichst starkwandiges Reagensrohr 18 × 180 mm eine Kugel von 20 bis 22 mm Durchmesser an. Als Verschluß verwendet man einen Schliffstopfen mit Haken oder einen fehlerfreien Korkstopfen mit genau zylindrischer Bohrung, durch die ein Glasstab von 2 bis 3 mm Durchmesser mit Haken geführt wird. Der Papierstreifen von 15 × 150 mm Größe wird am oberen Ende gelocht und in 5, 15 und 115 mm Abstand vom unteren Ende mit Bleistiftstrichen versehen, welche die Eintauchtiefe, die Auftragstelle der Probe und die Lauflänge bezeichnen.

Nach Einbringen des in üblicher Weise mit Startfleck versehenen Papierstreifens in das mit etwa 2 ml Fließmittel beschickte Gerät und Verschließen wartet man 10 Minuten bis zur Sättigung von Papier und Innenraum. Längere Sättigungszeiten bringen keine Vorteile. Selbst bei sofortigem Eintauchen, wie es bei Verwendung eines Schliffstopfens erforderlich ist, ließ sich keine wesentliche Verschlechterung der R_f-Werte feststellen. Beim Eintauchen visiert man den ersten Bleistiftstrich über den höchsten Meniskusring des Fließmittels hinweg an, da der Abstand des Startflecks vom Flüssigkeitsspiegel einen gewissen Einfluß auf den R_f-Wert hat. Dieser schon von *Consden, Gordon* und *Martin*[5] beobachtete Einfluß macht sich besonders bei kleineren Abständen bemerkbar. Es ist dagegen ohne Bedeutung, wenn die Kanten des Papierstreifens die nur etwa 0,5 mm entfernte Glaswand berühren oder der Streifen nicht genau lotrecht hängt. Im allgemeinen erreicht die Fließmittelfront nach 1 bis 3 Stunden die oberste Marke. Bricht man den Versuch genau dann ab, so läßt sich der R_f-Wert nach dem Trocknen mit einem Maßstab ohne Umrechnen ablesen.

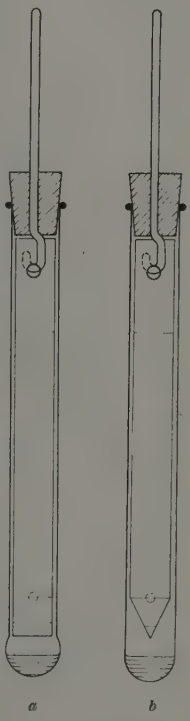


Abb. 1. Gerät für Papierchromatographie

Wegen der Kleinheit des Innenraums können schon geringe Undichtheiten größere Abweichungen der R_f-Werte hervorrufen, was besonders bei Verwendung von Korkstopfen zu beachten ist. Eine Vorprüfung auf Dichtheit kann man durch Herstellen einer Reihe von Chromatogrammen mit Ponceaurot 6 R und einer Mischung aus 60 Raumteilen Tetrahydrofuran und 40 Raumteilen Wasser als Fließmittel ausführen. Der Farbstoff liefert auf dem Papier 2043 b Mgl von Schleicher & Schüll mit diesem Fließmittel einen R_f-Wert von 0,40, mit einer Mischung aus 40 und 60 Raumteilen dagegen von 0,90. Da durch eine Undichtheit der Prozentgehalt

an dem leichter flüchtigen Tetrahydrofuran im Innenraum abnimmt, zeigen erhöhte R_f-Werte eine Undichtheit an.

Ein Temperaturgefälle im Gerät kann ebenfalls zu fehlerhaften Meßwerten führen. Man vermeidet es zweckmäßig durch Einstellen der Reagensrohre in offene Standzylinder 30×200 mm, wobei man sie durch je einen im Standzylinder liegenden und über den oberen Rand des Reagensrohres gestreiften Gummiring fixiert. Auf diese Weise erhält man schon im nicht temperierten Arbeitsraum brauchbare R_f-Werte, deren Genauigkeit jedoch durch Benutzung eines temperierten Raumes oder durch Eintauchen der Reagensrohre in einen Thermostaten wesentlich verbessert werden kann.

Das Verfahren in kleinem Maßstab liefert bei sorgfältiger Ausführung ebenso gut reproduzierbare R_f-Werte wie die Verfahren mit längeren Papierstreifen unter erheblich größerem Aufwand. Auch die Trennschärfe ist nur wenig geringer, da die Chromatogrammflecke bei der kurzen Versuchsdauer infolge der beschränkten Diffusionsmöglichkeit entsprechend kleiner bleiben. Daß nur eine einzige Probe auf den Papierstreifen aufgetragen werden kann, ist kein besonderer Nachteil, da bei der Einfachheit des Verfahrens eine größere Anzahl von Versuchen gleichzeitig durchführbar ist, von denen mehrere mit bekannten Proben zum Vergleich beschickt werden können. Durch das Auftragen bekannter Proben auf demselben Papierstreifen wird, wie *Zimmermann*[6] gezeigt hat, die Sicherheit des Vergleichs kaum erhöht. Dagegen ist die Verwendung von Papierstreifen desselben Bogens für die Vergleichsversuche ratsam.

Literatur

[1] *L. Rockland* und *M. Dunn*, Science **109**, 539 (1949).
[2] *G. Gorbach*, Fette u. Seifen **60**, 364 (1958).
[3] *G. Miller* und *R. McColloch*, Analyt. Chemistry **31**, 320 (1959).
[4] *A. Blumenthal*, Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **50**, 83 (1959).
[5] *R. Consden, A. Gordon* und *A. Martin*, Biochem. J. **38**, 224 (1944).
[6] *G. Zimmermann*, Z. analyt. Chem. **138**, 321 (1953).

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften

Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie

Anläßlich der im Februar 1962 stattfindenden Hauptversammlung veranstaltet die Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie eine wissenschaftliche photographische Ausstellung unter dem Titel:

„*Mikrochemie*",

zu deren Beschickung hiermit herzlichst eingeladen wird. Als Ausstellungsobjekte kommen nur Photographien in Betracht, die sich mit der Geschichte der Mikrochemie, mit ihren apparativen Behelfen, mit ihren Verfahren und ihren Ergebnissen befassen. Als letzter Einsendetermin für Bilder in Schwarzweiß oder Color in Mindestbildformat 18 × 24 cm gilt der 31. Januar 1962. Auf dem Passepartout sind zu vermerken:

1. Dargestelltes Objekt.
2. Institut, aus dem die Aufnahme stammt.

Eventuelle Hinweise über verwendetes Film- und Kameramaterial, Belichtungszeiten usw., sowie Nennung des Herstellers der Aufnahme sind gestattet.

Die beiden besten Aufnahmen werden durch Zuerkennung von Preisen des Landes Steiermark und der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie prämiiert. Nähere Auskünfte erteilt das Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien, VI, Getreidemarkt 8.

Colloquium Spectroscopium Internationale X

Das zehnte Colloquium Spectroscopicum Internationale wird erstmals außerhalb Europas abgehalten und wurde für die Zeit vom 18. bis 22. Juni 1962 in Maryland (USA) anberaumt. Es ist beabsichtigt, billige Quartiere und Mahlzeiten an der Universität Maryland zur Verfügung zu stellen. Vormittags sollen einstündige Plenarvorträge stattfinden, Simultansitzungen sind vormittags nicht vorgesehen.

Einzureichende Veröffentlichungen sollen neue Methoden, außergewöhnliche Experimente und neue Wege in der Anwendung der Spektroskopie bringen. Beschreibungen analytischer Methoden, die auf allgemein bekannten Techniken beruhen, können zufolge der begrenzten Zeit nicht in das Programm aufgenommen werden. Folgende Themen sind vorgesehen: Atom-Emission und -Absorption, astrophysikalische Untersuchungen (Elemente in Sonne und Sternen, Raketenspektroskopie, Übergangswahrscheinlichkeiten), Massenspektroskopie, Kernmagnetresonanz- und elektronenparamagnetische

Resonanzspektroskopie, Spektroskopie im ultravioletten und im sichtbaren Bereich, Röntgenstrahlenemissions- und -absorptionsspektroskopie, Unterricht.

Vortragsankündigungen mit Titel und einem nicht mehr als 300 Worte umfassenden Résumé müssen bis 1. Dezember 1961 beim Organisationskomitee vorliegen. Der Geschäftsführer der Arbeitsgruppe für Spektroskopie und Kolorimetrie im Verein Österreichischer Chemiker, Prof. Dipl.-Ing. *H. Svejda*, wurde in den wissenschaftlichen Beirat und in das Organisationskomitee berufen und gleichzeitig gebeten, Österreich und Osteuropa zu vertreten. Zuschriften werden an seine Adresse, Wien IX, Währinger Straße 59, Tel. 42 36 55, erbeten. Weitere Ankündigungen werden zu gegebener Zeit an dieser Stelle erfolgen.

Preliminary Announcement of 1962 Pittsburgh Conference

The Thirteenth Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy will be held at the Penn-Sheraton Hotel in Pittsburgh, Pennsylvania, USA., March 5–9, 1962. Approximately 200 papers on all phases of analytical chemistry and spectroscopy will be presented. A symposium entitled *Raman Spectroscopy* will be sponsored jointly with the Coblentz Society, and a symposium entitled *Vacuum Spectroscopy* will be co-sponsored with the Society for Applied Spectroscopy. Symposia entitled *Gas Chromatography*, *Spectroscopic Studies of Polymers*, and *Chemical Analysis of Metals* will also be held.

Original papers on all phases of analytical chemistry and spectroscopy are invited. A brief abstract (150 words) of each paper will be printed in the program. Three copies of this abstract, with a letter listing the names of the authors, the laboratory in which the work was done, and the current addresses of the authors, should be addressed to:

Dr. *Charles F. Glick*, Program Chairman,
The Thirteenth Pittsburgh Conference,
Applied Research Laboratory,
United States Steel Corporation,
Monroeville, Pennsylvania, USA.

Final date for receipt of abstracts is October 16, 1961. One copy of the complete paper must be submitted by January 1, 1962.

In addition to the program of technical papers, there will be an exhibition of the newest analytical instrumentation. More than 110 companies will display instruments, chemicals, and equipment.

Bibliotheca Central de Spectroscopia

Über Initiative amerikanischer Spektroskopiker wurde durch die Society for Applied Spectroscopy eine Welt-Zentralbibliothek für Spektroskopie gegründet. Diese Institution macht es sich zur Aufgabe, die Titel möglichst aller spektroskopischen Publikationen — also über Emission, Absorption, Röntgen, Gammastrahlen, Raman, Massen, Mikrowellen, kern- und protonenmagnetische Resonanz — zu sammeln und sie raschest an die Interessenten weiterzugeben. Diese Publikationen, „Titulos Spectroscopic", erscheinen in zwei Teilen, einem anorganischen und einem organischen. Der Preis für jeden Teil beträgt $ 7 plus Portospesen pro anno, für Bibliotheken

hingegen $ 35. Diese Zitatensammlung ist in einer allgemeinen Kunstsprache, dem „Interlingua", geschrieben, die von jedem, der Französisch und Englisch gelernt hat, leicht verstanden werden kann. Der Bezieher hat dadurch die Möglichkeit, von allen Zitaten, die meist nicht später als ein Monat nach der Publikation bereits gesammelt vorliegen, Kenntnis zu erlangen. Die Anforderung von Veröffentlichungen, insbesondere aus Zeitschriften, die dem jeweiligen Interessenten oft nicht zur Verfügung stehen oder die er zufolge seines Arbeitsgebietes nicht zu lesen pflegt, ist damit wesentlich leichter und schneller möglich. Da auch Übersetzungen von der Bibliotheca central über Anforderung durchgeführt werden, ist eine Zentralinstitution geschaffen, die in ihrer Konzeption richtungweisend ist und das so weitläufig aufgeteilte Gebiet einer Analysen- und Strukturforschungsmethode erstmalig wirklich weltweit sammelt und den Fachkollegen zu einem Preis zur Verfügung stellt, der nur durch die unentgeltliche Mitarbeit verschiedener Spektroskopiker in aller Welt möglich wurde.

Der Geschäftsführer der Arbeitsgruppe für Spektroskopie und Kolorimetrie im Verein Österreichischer Chemiker, Herr Prof. Dipl.-Ing. *H. Svejda*, wurde zur Mitarbeit in der Bibliotheca central eingeladen und steht in- und ausländischen Kollegen zu Auskünften unter der Adresse Wien IX, Währinger Straße 59, zur Verfügung. Vor allem werden die Kollegen eingeladen, Sonderdrucke, wenn möglich 3 Stück, entweder an ihn oder direkt an nachstehende Adresse zu übersenden, bei der auch die Bestellung und Bezahlung der „Titulos Spectroscopic" erfolgt:

Bibliotheca Central de Spectroscopia, 212 Chestnut Hill Drive, Ellicott City, Maryland, USA.

Preliminary Announcement of Feigl Anniversary Symposium 1962

Held in the honour of Professor *F. Feigl* to commemorate his 70th Birthday.

An International Symposium on Analytical Chemistry will be held in Birmingham, England, from the 9th to 12th April 1962.

Further details to be announced later.

Symposium Secretary,
M. L. Richardson, A. R. I. C., A. C. T. (Birm.),
c/o John and E. Sturge Limited,
Lifford Chemical Works, Kings Norton,
Birmingham, 30, England.

The Society for Analytical Chemistry

Joint Meeting

A Joint Meeting of the Midlands Section and the Physical Methods Group of the Society for Analytical Chemistry was held at 7 p. m. on Wednesday, April 26th, 1961, in the main Chemistry Lecture Theatre, the University, Edgbaston, Birmingham 15. The chair was taken by the chairman of the Midlands Section, Dr. *H. C. Smith*, M. Sc., F. R. I. C., Dip. Ed.

The following papers were presented and discussed:

"Spectrofluorimetry", by *C. A. Parker*, B. Sc., Ph. D., F. R. I. C. (Admiralty Materials Laboratory).

The visible fluorescence of solutions of certain compounds when exposed to ultra-violet light has been used for many years for the determination of

such organic material as vitamins and condensed ring aromatic hydrocarbons. It has also been used to detect traces of materials which can be made with a reagent to give a fluorescent compound. The technique can be made much more specific and sensitive by using a modern photomultiplier and a spectrometer to analyse the spectrum of the fluorescence light, or to isolate specific frequencies of light for excitation of fluorescence. If an ultra-violet detector is used the method is applicable to a wide range of substances because many aromatic compounds fluoresce in the ultra-violet region of the spectrum.

The range of frequencies at which the band of fluorescence light is directly related to the energy difference between the ground state and the first excited state of the molecule, and provides one criterion for identification. The shape of the fluorescence band is generally independent of the frequency of the exciting light but a second criterion for identification can be obtained by plotting its intensity as a function of the frequency to the exciting light (the excitation spectrum). Spectrofluorimetry thus has two advantages over absorption spectrophotometry. First it provides two characteristic spectra instead of one, and second it is capable of measuring much lower concentrations. It is somewhat less widely applicable than absorption spectrophotometry because not every absorbing substance fluoresces at least at room temperature.

The ideal general purpose spectrofluorimeter requires the use of two wide aperture spectrometers and is expensive. However, very useful work can be done with a simpler arrangement using one spectrometer (e. g. the monochromator from a commercial absorption spectrophotometer).

The technique has been much employed in recent years, particularly in the U. S. A., for the determination of low concentrations of compounds of biochemical significance. It can also be used in inorganic trace analysis and some applications from the author's experience were described.

"Teslaluminescence Spectra", by *R. J. Magee*, M. Sc., Ph. D., A. R. I. C., M. R. S. H. (Queen's University of Belfast).

The phenomenon of teslaluminescence was first investigated some thirty years ago by works in the Chemistry Department, Queen's University, Belfast. After a few years, however, for reasons unknown, interest in the subject died out. Recently, using modern methods and a new approach, the field was re-investigated. This paper was a report on the progress of these re-investigations. The new developments include a simplified tesla-generator sample tubes and improved methods for the detection of the spectra obtained. Details of the equipment employed, and the results obtained with a number of organic and inorganic compounds were presented. The range and possibilities of the technique were discussed.

Joint Meeting

A joint Meeting of the North of England and Scottish Sections of the Society for Analytical Chemistry was held at 7.30 p. m. on Friday, April 28th, 1961, in the Central Hotel, Victoria Viaduct, Carlisle. The chair was taken by the chairman of the North of England Section, Mr. *J. Markland*, B. Sc., F. R. I. C.

The following papers were presented and discussed:

"The Determination of Nitrates and the Application of 'dead-stop' Titrimetry", by *A. F. Williams*, B. Sc., F. R. I. C.

For the determination of nitrate, procedures based on a reduction to NO (the Lunge method) and ammonia are widely used. The limitations of these methods were discussed.

A lesser known procedure based on titration with ferrous ammonium sulphate solution in strong sulphuric acid medium has been investigated and a "dead-stop" electrical procedure to the location of the end point. The method is extremely simple and in addition to the determination of nitric acid in mixed nitration acid, the procedure has been applied to the determination of readily hydrolysable nitric esters such as nitrocellulose and nitroglycerine. The method is also applicable to the determination of nitrates in the presence of excess chloride ions.

"Ion-Exchange Resins as Analytical Tools", by *T. R. E. Kressman*, B. Sc., Ph. D., F. R. I. C.

The application of ion-exchange resins to analysis is based on their ability, concentrate, remove, and separate ions. Exchange is used, for example, to analyse solutions containing ions which are themselves difficult to estimate. By exchange these for another that as readily estimated, the analysis is greatly simplified.

It has also been used to prepare analytical reagents in dilute solution which are difficult to handle as such.

Concentration enables an ion that is in too dilute a solution for accurate analysis to be detached or estimated considerably more readily. Satisfactory determinations can be achieved on solutions initially as low as 10^{-7} *N*.

Removal often enables an interfering ion to be removed prior to a conventional analysis, or an analysis involving another resin.

Finally, separation of ions of different charge can be brought about by the use of a resin of the appropriate type — cation or anion-exchange — or by employing the elegant methods of ion-exchange chromatography.

The Meeting was proceded by an afternoon visit to the U. K. A. E. A. Power Station at Chaplecross.

Meeting

An Ordinary Meeting of the Society for Analytical Chemistry was held at 7 p. m. on Wednesday, May 3rd, 1961, in the Meeting Room of The Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London, W. I. The Chair was taken by the President of the Society, Dr. *A. J. Amos*, F. R. I. C.

The following papers were presented and discussed:

"The Combustion of Organic Compounds by Ignition in Oxygen: The Determination of Carbon and Hydrogen", by *G. Ingram*, A. R. I. C. (Research Laboratory, Courtaulds Ltd., Maidenhead, Berks.).

The principle of combustion evolved by *Gay-Lussac* and *Thenard* in 1810 which was improved by *Berzelius* and later by *Liebig* and adopted eventually by *Pregl* for the determination of carbon and hydrogen on the milligram scale has not changed. The relatively simple application of the reaction converting the carbon and hydrogen of a few milligrams of a specimen into its oxidation products has developed into a precise, but complicated procedure. The reasons for this trend of development were discussed briefly, and attempts made to rationalise the method leading to a simple and rapid analytical procedure were described.

"Use of Induction Heating in Carbon and Hydrogen Determinations", by Mrs. *D. E. Butterworth* (National Chemical Laboratory, Teddington, Middlesex).

The apparatus, which incorporates an induction heater with the "Empty Tube" apparatus, is intended for the routine determination of carbon and hydrogen in compounds of high thermal stability.

In order to obtain complete volatilisation of these compounds, a temperature of 1300° C maintained for 15 minutes, was required. This temperature is too near the softening point of silica to permit direct application of heat to the outside of the combustion tube. Induction heating, using a saddle type coil, enabled the necessary high temperature to be reached inside the tube without any deleterious effect to the silica.

Satisfactory results were obtained on standard compounds.

"The Determination of Citronellol in Admixture with Geraniol: Further Studies of Formylation Reactions using Gas-Liquid Chromatography", by *D. Holness*, B. A. (Proprietary Perfumes Ltd., Grange Road, London, S. E. 1.).

It has long been known that hot formylation leads to side-reactions of which no account is taken in calculations when the method is used for the determination of citronellol. Earlier studies of the end products of such reactions were hampered by the lack of a quick and efficient separation technique. In the experiments described, gas liquid chromatography was used for this purpose. The identities of the chief reaction products were checked; afterwards chromatograms were used to follow the effect of working conditions upon their relative proportions. It was shown that the observed reactions accounted well for deviations of analytical figures from true percentages, and the conclusion was reached that hot-formylation methods can in no circumstances yield results of genuine accuracy.

"The Detection of 'Additional Elements' in Plastic Materials by the Oxygen Flask Combustion Method", by *J. Haslam*, D. Sc., F. R. I. C., *J. B. Hamilton*, and *D. C. M. Squirrell*, B. Sc., F. R. I. C. (Plastics Division, I. C. I. Ltd., Welwyn Garden City, Herts).

A method has been devised for detecting "additional elements" in polymers, polymeric compositions and plasticisers. The sample is burnt in oxygen and the products of combustion are absorbed in sodium hydroxide solution. Some of the newer colorimetric methods have been applied to detect such elements as nitrogen, chlorine, fluorine, phosphorus and sulphur in the combustion products. The test is so designed that semi-quantitative information can be obtained about the proportions of these additional elements, particularly when present in the lower concentrations.

Joint Meeting

A Joint Meeting of the Midlands Section and the Microchemistry Group of the Society for Analytical Chemistry was held at 7.15 p. m. in Nottingham and District Technical College, Burton Street, Nottingham, on Friday, May 12th, 1961. The Chair was taken by Mr. *C. Whalley*, B. Sc., F. R. I. C., Chairman of the Microchemistry Group.

The Subject of the Meeting was: "Automation in the Analytical Laboratory".

The following papers were presented and discussed:

"The Scope of Automation in the Laboratory", by *G. Mattock*, B. Sc., Ph. D., A. R. I. C. (Electronic Instruments Ltd., Richmond).

The scope of automation in the Analytical Laboratory may be broadly classed to include any procedures which cut down man-hours directly applied to analyses. In achieving automation it is not adequate or desirable to render traditional methods automatic; the technique must evolve solely from the requirement, simply, of an automatic analysis. Automation in its fullest sense is normally only applicable to situations where routine or repetitive operations are carried out; otherwise it is only helpful in a part rather than the whole of the analysis. Two different groups can therefore be identified:

1. a sequence of operations performing the entire analysis of one or several components, starting with introduction of the untreated sample and ending with a record of the analysis, and preferably on a repetitive basis;

2. one or more operations forming a part only of the analysis, such that manual intervention is required in intermediate stages; the principles of the analysis would be amenable to instrumental techniques rather than classical ones.

1 is exemplified by continuous analysers, performing, e. g. repetitive colorimetric determinations on samples automatically fed into the apparatus.

2 would include automatic sampling devices, automatic titrators etc., but would also involve newer measurement methods, such as X-ray fluorescence, photometry, direct electrometric measurement, etc.

"A Colorimeter-type Instrument for the Continuous and Automatic Analysis of Gases in the parts-per-million Range" and "An Automatic Titrimeter", by *M. Akhtar*, Ph. D., M. Sc., D. I. C. (Courtaulds Ltd., Coventry).

The two instruments to be described were specifically developed to solve certain plant problems, but are quite suitable for other applications on the plant and in some cases in the laboratory as well.

The instrument for the analysis of gas mixtures is based on the colour change which is produced when a suitable reagent absorbs the gas to be measured. Essentially, the instrument consists of devices for continuously metering the gas mixture and the reagent, a packed tower for bringing the two together and recording colorimeter for measuring the change in the colour of the reagent, which is proportional to the concentration of the gas concerned. The main application for the instrument so far has been on a recovery plant for the analysis of air containing small concentrations of carbon disulphide.

The automatic titrimeter which is the second topic of this paper is based on the coulometric generation of the titrant. It automatically takes a sample, dilutes it to a known volume, titrates it to a selected end-point and then records the concentration. The complete cycle of operations takes approximately five minutes and can be easily adjusted to repeat automatically at any rate between two and twelve operations per hour. The output of the instrument is in suitable form to enable standard automatic control methods to be employed for control purposes. At present this instrument is successfully being employed to determine the acidity of a spinning bath.

The meeting was preceded in the afternoon by a visit to Boots Pure Drug Co. Ltd.

Société de Chimie Industrielle

Groupe de la Chimie Analytique

Compte rendu de la séance du mercredi 12 Avril 1961

La séance est ouverte à 17 h 30 sous la présidence de M. *Jean Lecomte*, membre de l'Académie des Sciences.

M. *Lecomte* adresse tout d'abord ses vœux de rétablissement à M. *Clément Duval*, Président du Groupe.

Mlle *Harmelin*, secrétaire, lit ensuite une lettre de M. *Duval* dans laquelle il remercie tous les membres du Groupe qui ont pris de ses nouvelles pendant sa maladie et lui ont adressé des mots de sympathie. Il aurait été très heureux d'accueillir lui-même M. *Peyron*. Il regrette vivement de ne pas pouvoir écouter sa conférence ainsi que celle de sa fille, Mme *Dupuis*. Il lui est particulièrement agréable de remercier M. *Lecomte* qui a bien voulu accepter de présider cette séance.

M. *Lecomte* présente Mme *Thérèse Dupuis*, Docteur ès Sciences Physiques, chargée de Recherche au C. N. R. S., qui expose: «*Etude par spectrographie infrarouge de l'acide iodique* $(HIO_3)_n$, *de ses produits de déshydratation et des polyiodates alcalins*».

Cette étude a pour premier objectif de connaître la structure de l'acide iodique et de ses produits de déshydratation, en particulier l'acide anhydroiodique. Grâce à la spectrographie infrarouge, on montre l'existence dans HI_3O_8 de ponts I—O—I analogues à ceux que l'on rencontre dans I_2O_5. Cet anhydride peut être représenté par le schéma IO_2—O—IO_2 et son spectre d'absorption infrarouge met en évidence les vibrations de valence I—O des groupements IO_2 et celles du pont I—O—I avec des longueurs I—O et des forces de valence différentes.

Dans HI_3O_8, ces liaisons se caractérisent par deux groupes de bandes fortes à 400 et 460 cm^{-1} et à 515 et 646 cm^{-1}.

A l'aide des résultats fournis par l'étude des acides, on a pu interpréter les spectres d'absorption infrarouge des iodates dits «acides» que forment les iodates alcalins en présence d'un excès d'acide iodique. L'étude thermogravimétrique montre que ces sels se classent en deux catégories: les bi et triiodates de formule $MH(IO_3)_2$ et $MH_2(IO_3)_3$ et les «pyroiodates» de formule $M_2I_4O_{11}$ et MI_3O_8 (M étant un métal alcalin monovalent). Les premiers fournissent des spectres qui se rapprochent beaucoup de ceux de l'acide iodique.

Pour les pyroiodates, on compare facilement leurs spectres avec ceux de l'anhydride iodique. Comme pour l'acide HI_3O_8, l'existence de ponts I—O—I se traduit par la présence de deux groupes de bandes vers 445 et 580 cm^{-1}. Ces ponts se forment par déshydratation des iodates acides correspondants par rupture des ponts hydrogène. Il y a mise en commun d'un atome d'oxygène entre les deux groupes HIO_3 qui perdent ensemble une molécule d'eau.

Chaque iodate étudié fournit un spectre caractéristique, ce qui permet de déceler d'une manière plus sensible que par l'analyse volumétrique l'état de pureté de chaque composé.

M. *Lecomte* félicite Mme *Thérèse Dupuis*. Il fait remarquer que dans ce cas particulier, en raison de la grande complexité des corps étudiés, l'étude de la vibration d'ensemble du réseau a été impossible. On a été obligé de couper la molécule en partie, ce qui explique les déplacements des bandes quand on passe d'un composé à l'autre.

M. *Lecomte* donne ensuite la parole à M. *Louis Peyron*, Ingénieur-Docteur dans les Services de Recherches des Etablissements Antoine Chiris, à Grasse. Celui-ci expose: «*Les Applications de la chromatographie radiale à l'étude analytique des composés naturels*».

Après une courte définition des chromatographies radiales (adsorption, partage, échange d'ions), l'auteur cite les raisons qui lui ont fait choisir ces méthodes plutôt que les mono ou bidimensionnelles: simplicité, bas prix, rapide saturation de la chambre, faible volume d'éluant, possibilités de réactions colorées multiples.

Une rapide description des modes opératoires suit: préparation des papiers, des plaques, des papiers échangeurs d'ions.

M. *L. Peyron* décrit ensuite quelques applications tirées de son expérience personnelle et ayant trait à différentes fonctions organiques. Il y joint des méthodes nouvelles de préparation de dérivés.

Alcools: estérification directe acide-alcoola u moyen de dicyclohexylcarbodiimide; transposition alcools primaires en tertiaires avec passage aux chlorures d'alcoyles préparés par action du chlorure de thionyle dans l'anisol.

Carbonyles: extraction par l'hydrazone D et passage direct aux dinitrophénylhydrazones.

Amines: chromatographie des chlorhydrates et des dinitrobenzamides.

Amino acides soufres: les sulfure et disulfure de méthyle trouvés dans certains essences ne sont que des artéfacts de fabrication. Chromatographie sur papier cellulose phosphate.

Heterocycles oxygenes: hespéridine, rutine, quercétine.

Colorants naturels: orseille, bixine.

Après avoir félicité M. *Peyron*, M. *Lecomte* ouvre la discussion. La conférence de M. *Peyron* suscite un grand nombre de questions: qualité du coton employé, présence d'azurants optiques, temps moyen de l'étude, temps de saturation de la cuve.

La séance est levée à 18 h 45.

Compte rendu de la séance du mercredi 10 Mai 1961

Président: M. *C. Duval*
Vice-Présidents: MM. *J. Navarro* et *L. Roger*
Secrétaire: Mlle *M. Harmelin*

Le Président du Groupe ouvre la séance à 17 h 30.

Après avoir remercié tous les membres qui ont pris de ses nouvelles pendant sa maladie, il lit une motion de félicitations votée par le conseil du Groupe de la Chimie Analytique en l'honneur du 70e anniversaire du Professeur *Fritz Feigl*.

Il annonce qu'à partir du mois d'octobre prochain les séances du Groupe auront lieu le premier mercredi de chaque mois.

Deux mémoires ont été adressés à la Société pour le Prix de Chimie Analytique 1961:

— l'un par Mlle *Nicole Lendormy*, licenciée ès Sciences Physiques, sur: «Analyse qualitative et quantitative de l'eau dite de cristallisation»;

— l'autre par M. *R. Capelle*, Pharmacien, sur:

a) Dosage colorimétrique du cuivre par l'oxalyldihydrazide-acétaldéhyde.

b) Microdosage colorimétrique du bore en milieu aqueux, au moyen de réactifs à groupement azoïque ou imine dérivés des acides H et K.

Le Président donne ensuite la parole à Mlle *Nicole Lendormy*, licenciée ès Sciences Physiques, élève au Laboratoire de Recherches micro-analytiques

de l'E. N. S. C. P., pour exposer: «*Les grandes découvertes de Chimie Analytique en 1861*».

Le texte intégral de cette conférence paraîtra dans un prochain numéro de «Chimie Analytique».

Mlle *Lendormy* rappelle le dosage de l'acide phosphorique par le nitrate d'uranyle, mis au point par *Pisani*, l'introduction de la définition des colloïdes par *Thomas Graham*, l'étude par *Fresenius* de l'influence de l'ammoniaque libre et des sels ammoniacaux sur la précipitation du nickel, du cobalt, du manganèse, du fer, du zinc et de l'uranium par le suflure d'ammonium. C'est en 1861 qu'a lieu à Saint-Gobain l'installation de la «tour de concentration» de *Glover* (préparation de l'acide sulfurique). *Pelouze* propose cette année-là une méthode de dosage du soufre fondée sur la propriété que possède le chlorate de potassium en présence d'un carbonate alcalin de transformer en acide sulfurique le soufre contenu dans les pyrites métalliques. Une controverse opposait à l'époque *Boussingault* et *Fremy* d'une part et *Caron* d'autre part à propos de la théorie de l'aciération.

M. *C. Duval* félicite Mlle *Lendormy*, puis donne la parole à MM. *Jaudon*, Chef du Département Chimie à l'I. R. S. I. D., et *Boulin*, Chef de la Section Analyse chimique à l'I. R. S. I. D., pour exposer: «*Utilisation de la combustion en analyse minérale*».

M. *Jaudon* commence par faire quelques remarques sur le langage abusif employé en analyse chimique et sur les confusions qu'il amène dans l'esprit des non initiés.

Les méthodes analytiques comportent toutes des opérations élémentaires: préparation du corps à doser, séparation du corps à doser, mesure du corps à doser.

Certaines sont communes à des méthodes diverses et les différences constatées sont quelquefois plus apparentes que réelles.

Le film présenté sera un exemple de préparation du corps à doser: la combustion. Cette opération, dans le cas du dosage du carbone, a pu être étudiée par l'enregistrement de son déroulement.

Dans le cas du soufre, le problème est compliqué par les difficultés de transport des produits de la combustion: vapeur d'eau, SO_2 et même SO_3 qui ont tendance à se déposer sur les parois si la température tombe au-dessous du fond de rosée.

Après ces exemples de combustion vive, M. *Jaudon* donne un exemple de combustion lente en rappelant la transposition de la méthode de *Dumas* au dosage de l'azote total dans les aciers.

M. *Boulin* commente le film en couleur réalisé à l'I. R. S. I. D. sur le déroulement de la combustion du carbone.

Les deux conférenciers sont vivement applaudis. Quelques questions supplémentaires leur sont posées sur la précision des dosages (M. *Levy*) sur la température de la combustion. La question de la modernisation de l'appareillage est évoquée.

La séance est levée à 18 h 35.

Groupe de la Chimie Analytique

Compte rendu de la séance du 14 Juin 1961

Président: M. *D. Duval*.
Vice-Présidents: MM. *J. Navarro* et *L. Roger*.
Secrétaire: Mlle *M. Harmelin*.

L'*Assemblée Générale* est ouverte à 17 h 30 sous la présidence de M. *Clément Duval*. Ce dernier fait un compte rendu de l'activité du groupe pendant l'année 1960—1961, puis il annonce que le Conseil du Groupe de la Chimie Analytique vient de décerner le Prix de Chimie Analytique annuel à Mlle *Nicole Lendormy*, licenciée ès Sciences, élève au laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., pour son mémoire sur: «*Analyse qualitative et quantitative de l'eau dite de cristallisation*». La remise du Prix aura lieu lors de la séance de rentrée de l'année prochaine, le mercredi 11 Octobre. M. *Duval* donne ensuite un aperçu du programme de l'année à venir. La séance du 2 Mai 1962 sera commune avec celle des Arts Chimiques. La journée sera consacrée à la Résonance Magnétique Nucléaire.

M. *Duval* donnera le 2 Octobre prochain, au cours du 33e Congrès de Chimie Industrielle à Bordeaux, un compte rendu sur le Congrès de Chimie Analytique de Budapest.

Après lecture d'une motion de félicitations pour le Congrès de Microchimie de Philadelphie qui se tiendra au mois d'Août, le Président annonce l'entrée à la Société de Chimie Industrielle de M. *Raymond Dru*, présenté par MM. *Duval* et *Roger*.

M. *Duval* prononce quelques mots d'adieux pour Mme *Demassieux*, décédée le 17 Mai.

Le Président présente ensuite le Professeur *M. K. Zacherl*, Recteur Magnifique de l'Ecole Supérieure Vétérinaire de Vienne, Membre d'Honneur du Groupe de la Chimie Analytique, et fait part de sa joie de pouvoir l'accueillir aujourd'hui dans la Maison de la Chimie.

M. le Professeur *M. K. Zacherl* remercie les personnalités qui l'ont invité à faire cette conférence. Il exprime aussi ses remerciements pour la preuve de sympathie que lui a donnée le Conseil de la Société en l'année 1959, en le nommant membre d'Honneur du Groupe de la Chimie Analytique. Il insiste sur la résolution de ses Collègues autrichiens de maintenir à l'avenir un esprit de rapprochement amical et d'étroite collaboration dans les travaux entre les analystes français et autrichiens.

M. le Professeur *M. K. Zacherl* expose ensuite: «*Recherches actuelles dans le domaine de la micro-analyse élémentaire organique*». Dans ce domaine, et en particulier en ce qui concerne le dosage du carbone et de l'hydrogène, il apparaît que les méthodes élaborées par *Pregl* ont la prépondérance en pratique, actuellement comme jadis, l'idée principale reposant sur la diminution de la prise d'essai, et, simultanément, sur la recherche d'un gain de temps. On pouvait espérer de grands progrès dans ce sens, par l'examen de chacune des trois étapes de l'analyse C—H, c'est-à-dire la combustion proprement dite, l'élimination des produits de combustion des éléments étrangers et enfin, la mesure du gaz carbonique et de l'eau. Parmi ces trois étapes, la première est la plus importante. Plusieurs solutions peuvent être proposées. *Belcher* et *Ingram* d'une part, *Korshun* de l'autre recommandent l'abandon complet du catalyseur. Les études de *Körbl*, au contraire, ont porté sur le choix de nouveaux catalyseurs de combustion. Le produit de décomposition du permanganate d'argent a donné ainsi des résultats particulièrement prometteurs. Les avantages de l'oxydation catalytique n'étant efficaces que si l'on est assuré de l'activité du catalyseur pour chaque cas, *Horacek*, *Körbl* et *Kainz* ont effectué des recherches comparées sur l'activité de ceux-ci. *Malissa* a repris les procédés connus depuis assez longtemps sur l'analyse des aciers et a commencé à établir les bases nouvelles de l'analyse élémentaire

des substances organiques. La combustion des substances organiques dans une fiole remplie d'oxygène, suivant *Schöniger*, présente également un gain de temps important.

Le Professeur *M. K. Zacherl* termine en formant ses vœux les plus sincères pour le développement du Groupe de la Chimie Analytique.

Le Professeur *M. K. Zacherl* est très applaudi. Le Président *C. Duval* le remercie et le félicite pour la clarté et l'intérêt de sa conférence, puis il invite les membres présents à se rendre au cocktail offert par la *Société des amis de la maison de la chimie*.

Buchbesprechungen

Literaturquellen für Radiochemie: *National Research Council Publication 825, Source Material for Radiochemistry*, ist in zweiter, beträchtlich erweiterter Ausgabe kostenfrei erhältlich. Man wende sich an: „Division of Physical Sciences, National Research Council, National Academy of Sciences, 2101 Constitution Avenue, Washington 25, D. C., U. S. A."

Histochemische Methoden, 17. und 18. Lieferung. Eine Sammlung, herausgegeben von *W. Lipp*. München: R. Oldenbourg. 1959/60. Jährlich etwa 4 Lieferungen. 6 Lieferungen DM 30,—. Einzelpreis einer Lieferung DM 6,—.

In den beiden vorliegenden Lieferungen werden eine Reihe histochemischer Methoden, darunter auch neueste Verfahren, zum Nachweis verschiedener Lipide besprochen. Dabei bewährt sich die vom Herausgeber gewählte Erscheinungsform, wonach die einzelnen Methoden auf losen Blättern dargestellt und in ein genau gegliedertes System eingeordnet werden, bestens, da jederzeit auch erst jüngst erschienene Nachweismethoden aufgenommen werden können.

Die vorliegende Methodensammlung erfreut sich durch die Klarheit der Darstellungsweise und nicht zuletzt durch den günstigen Preis großer Beliebtheit, und es wäre nur zu wünschen, daß die einzelnen Lieferungen in kürzeren Abständen als bisher erscheinen würden. *W. Stöckl*-Wien

James R. DeVoe: **Radioactive Contamination of Materials Used in Scientific Research.** Mit 6 Abb., VII, 142 S. Nuclear Science Series Report No. 34; National Academy of Sciences—National Research Council Publication No. 895. Washington, D. C., 1961.

Es handelt sich um einen mit Papierumschlag versehenen Bericht (maschingeschrieben und vervielfältigt) für das Subcommittee on Radiochemistry of the Committee on Nuclear Sciences der National Academy und Research Council.

Die gegenwärtige und in Zukunft zu erwartende Verunreinigung von Reagenzien und im Apparatebau verwendeter Materialien durch radioaktive Elemente wird systematisch besprochen. Die Wege, durch die die Verunreinigung zustande kommt, und die möglichen Maßnahmen zur Gewinnung reiner Reagenzien und Materialien werden erwogen.

A. A. Benedetti-Pichler-New York

Absorptionsspektren im ultravioletten und sichtbaren Bereich. Bearbeitet und herausgegeben von Dr. *L. Láng*. Theoretische und technische Einführung. 85 S., 8 Abb., und **Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region.** Edited by Dr. *L. Láng*. 413 S., 208 Abb. Budapest: Verlag der Ungarischen Akademie der Wissenschaften. 1959.

Jeder Spektroskopiker, der sich mit Emissionsspektren beschäftigt, findet es selbstverständlich, nach einem der modernen Tabellenwerke zu greifen, um dort Auskunft über eine ihn interessierende Spektrallinie zu erhalten. Nur in Sonderfällen wird er genötigt sein, wenn er die betreffende Linie unter den 100000 katalogisierten Wellenlängen nicht findet, eigene Untersuchungen anzustellen. Dem Spektroskopiker aber, der sich mit Absorptionsspektren befaßt, geht es nicht so gut. Er wird nur in Sonderfällen das Absorptionsspektrum „seiner" Substanz in der Literatur aufspüren können. Und wenn er großes Glück hat, wird er sowohl das Diagramm als auch die dazugehörige Tabelle mit den genauen Extinktionswerten finden.

Um diese Lücke in der spektroskopischen Literatur zu schließen, hat der Herausgeber *L. Láng* in Zusammenarbeit mit der Ungarischen Akademie der Wissenschaften und sechs Instituten eine sehr große Arbeit in Angriff genommen: Die Bearbeitung von Absorptionsspektren im ultravioletten und sichtbaren Spektralgebiet nach einheitlichen Gesichtspunkten. Es sei bemerkt, daß ein derartiges Werk für das ultrarote Wellenlängengebiet schon seit mehreren Jahren in Amerika bearbeitet und laufend in Form von Karteikarten und Diagrammen herausgegeben wird. Der hier vorliegende Plan ist also eine sinngemäße Fortsetzung in den kurzwelligen Spektralbereich. Bei dem ungeheuren Umfang solcher Unternehmungen und wegen der riesigen Anzahl der zu untersuchenden Substanzen ist bis zur Bearbeitung auch nur der wichtigsten chemischen Verbindungen mit einer Laufzeit von Jahrzehnten zu rechnen!

In dem kleinen Bändchen „Theoretische und technische Einführung" wird im Vorwort der Zweck der geplanten Untersuchungen erläutert, wobei auch an die Herausgabe der von ausländischen Autoren durchgeführten absorptionsspektrographischen Arbeiten in einem einheitlichen Schema gedacht wird. Nach einer Erklärung der Anordnung im Tabellen- und Diagrammband folgt ein Überblick über die theoretischen Grundlagen der Absorptionsspektroskopie. Diese Darstellung ist in erster Linie für den versierten Fachmann gedacht und soll ihm als Leitfaden für die moderne spektroskopische Forschung dienen. Im Anhang des Einführungsbändchens befinden sich einige nützliche Tabellen: Umrechnung von Wellenlängen in Wellenzahlen und umgekehrt, der funktionelle Zusammenhang zwischen Transmission, Extinktion und Absorption u. a. m. Leider wird zuwenig über die Aufnahmetechnik der Dampfspektren gesagt. Angegeben sind nur die Instrumente: Zeiss Qu 18 Quarzspektrograph und ein bestimmtes Mikrophotometer. Daraus könnte man schließen, daß die Spektren durch ein Stufenfilter aufgenommen wurden und die Intensitäten aus den Gradationskurven abgeleitet sind, ein Verfahren, das in der Absorptionsspektrographie nicht üblich ist, weil es nicht sehr genaue Resultate liefert. Oder wurde doch nach der Methode mit dem Küvettensatz nach *Scheibe* bzw. mit dem Bally-Rohr gearbeitet und das Mikrophotometer zur genauen Ermittlung der Wellenlänge des Punktes gleicher Schwärzungen im Probe- und Vergleichsspektrum benutzt?

Der vorliegende 1. Band enthält die Absorptionsspektren von 170 Substanzen; davon sind 13 Dampfspektren. Die Auswahl der Materialien wurde

nicht systematisch getroffen. Aufgenommen wurde unter anderem eine Reihe von Aminoverbindungen, dann Derivate des Anilins, der Benzoesäure, des Flavons und Isoflavons, des Phenanthrens, der Salicylsäure und des Thiazols. Es ist sehr zu begrüßen, daß viele der untersuchten Verbindungen in mehreren Lösungsmitteln spektroskopiert wurden. Damit könnten die systematischen Studien über den Einfluß des Lösungsmittels auf das Absorptionsspektrum erweitert werden. Viele Substanzen wurden auch in mehreren Konzentrationen untersucht, wohl weniger zu dem Zweck, um Konzentrationseinflüsse (Überprüfung der Gültigkeit des Gesetzes von *Lambert* und *Beer*) zu erforschen, als vielmehr, um auch bei Wellenlängen messen zu können, bei denen die Extinktionen für das verwendete Spektralphotometer, Beckman Modell DU, zu groß sind ($\log I_0/I > \sim 1{,}5$). Die Anordnung der Tabellen ist so, daß zunächst die Wellenlängen in mμ (schöner wäre die Bezeichnung „nm") gegeben sind und dann die $\log I_0/I$-Werte bei den verwendeten Lösungsmitteln und Konzentrationen folgen. In den Diagrammen ist der Verlauf der Absorptionskurve nach der Funktion $\log \varepsilon - \lambda$ veranschaulicht. Eine beigelegte Transparentfolie mit Millimetergitter gestattet übrigens, aus den Diagrammen die $\log \varepsilon$-Werte auf $\pm$ 0,02 und die Wellenlängen auf $\pm$ 1 nm genau zu entnehmen. Die Folge der einzelnen Wellenlängen ist auf den Verlauf der Kurve abgestimmt, das heißt bei steilen Flanken der Absorptionskurve sind die Wellenlängenschritte oft nur 0,5 nm. Bei den Dampfspektren sind an Stelle der Wellenlängen die Wellenzahlen angeführt, während die Ordinaten nach einer für die Absorptionsspektroskopie neuartigen Methode dargestellt sind, nämlich mit der Größe $\log \log I_b/I_m$, wobei I_b die Intensität des Untergrundes, I_m die Intensität des Bandenmaximums ist.

Die Ausstattung des Werkes ist als sehr gut zu bezeichnen. Verwendet wird ausschließlich Kunstdruckpapier. Der Einband besteht aus schwarzem Ganzleinen mit Goldprägung und die Tabellen und Diagramme sind in einem Ringbuch gesammelt. Zweckmäßig wäre es vielleicht, um das Umblättern zu erleichtern und eine Beschädigung der Blätter durch die drei Ringklammern zu verhindern, die vielen Doppelblätter im Falz zu durchschneiden.

W. Jaschek-Wien

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Springer-Verlag in Wien, I., Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien, XIX., Chimanistraße 21
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien, IX., Lustkandlgasse 52